

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS



TESIS DOCTORAL

**Estudio espectrofotométrico de nuevos sistemas complejos
formados por el Nb(V) con reactivos orgánicos de tipo azoico
: aplicaciones analíticas a la determinación
espectrofotométrica del metal**

MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR
PRESENTADA POR

Carmen Camara Rica

DIRECTOR:

Alfredo Sanz Medel

Madrid, 2015



UNIVERSIDAD COMPLUTENSE



5326704733

ESTUDIO ESPECTROFOTOMETRICO DE NUEVOS
SISTEMAS COMPLEJOS FORMADOS POR EL
Nb(V) CON REACTIVOS ORGANICOS DE TIPO
AZOICO: APLICACIONES ANALITICAS A LA
DETERMINACION ESPECTROFOTOMETRICA
DEL METAL.

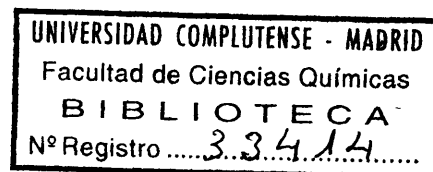


MEMORIA

que para optar al grado de Doctor

presenta

CARMEN CAMARA RICA



Madrid 1978

INDICE

	<u>Página</u>
A. INTRODUCCION GENERAL	1
A.1. OBJETO DEL TRABAJO.....	3
A.2. PROPIEDADES QUIMICAS Y ANALITICAS DEL Nb.	9
2.1. Generalidades.....	9
2.2. Comportamiento del Nb en soluciones acuosas.....	11
2.3. Estabilización de las disoluciones de Nb(V).....	24
2.4. Comportamiento del Nb(V) y Ta(V) en ácido sulfúrico concentrado.....	26
A.3. REVISION DE LOS METODOS ESPECTROFOTOME- TRICOS MAS RELEVANTES PARA LA DETERMI - NACION DE Nb.....	29
3.1. Métodos basados en reacciones con reactivos inorgánicos.....	29
3.2. Métodos basados en reacciones con reactivos orgánicos.	31
B. PARTE EXPERIMENTAL.....	45
B.I. MEDIOS, METODOLOGIA GENERAL Y TECNICAS EXPERIMENTALES UTILIZADAS.....	47
I.1. APARATOS Y MATERIAL.....	49
I.2. REACTIVOS.....	50

I.3. METODOLOGIA GENERAL Y TECNICAS EXPERIMENTALES

UTILIZADAS	53
3.1. Ensayos previos a la gota.....	55
3.2. Estudios espectrofotométricos.....	56
2.1. Espectrofotometría visible.....	56
2.2. Determinación espectrofotométrica de la estequiometría de los complejos..	59
2.2.1. Método de las relaciones molares..	61
2.2.2. Método de Job o de las variacio- nes continuas.....	68
2.2.3. Método de la relación de pendien- tes.....	71
2.2.4. Método diferencial.....	73
2.2.5. Método de las rectas de Asmus.....	74

B.II. INVESTIGACION PRELIMINAR DE NUEVAS REACCIONES DEL
NIOBIO CON COLORANTES ORGANICOS AZOICOS DERIVADOS
DE LA 8-HIDROXIQUINOLEINA Y DEL ACIDO CROMOTROPICO

81

II.1. INTRODUCCION A LOS AZODERIVADOS COMO REACTI- VOS FOTOMETRICOS DEL NIOBIO.....	83
II.2. ESTUDIO PRELIMINAR DE NUEVAS REACCIONES DEL NIOBIO CON DIVERSOS COMPUESTOS AZOICOS.....	95
II.2.1. RESULTADOS EXPERIMENTALES.....	95
A. Formación de complejos binarios.....	99
A.1. Monoazoderivados de ácido Cromotró- pico.....	99
A.2. Bisazoderivados del ácido Cromotró- pico.....	103
A.3. Monoazoderivados de la 8-hidroxiqui- noleina.....	107
B. Formación de complejos con ligandos mix- tos.....	108
B.1. Influencia de la adición de SCNK....	109
B.2. Influencia de la adición de H_2O_2	110

II.2.4. DISCUSION.....	114
B.III. ESTUDIO ESPECTROFOTOMETRICO DEL COMPLEJO COLOREADO Nb(V)-CLOROFOSFONAZO III.....	119
III.1. ESTABLECIMIENTO DE LAS CONDICIONES EXPERIMENTALES OPTIMAS.....	121
1.1. Características espectrales.....	121
1.2. Efecto del pH y de la naturaleza del ácido.....	123
1.3. Efecto de la concentración de acetona	129
1.4. Influencia de la concentración de reactivo.....	132
1.5. Estudio de la velocidad de formación y estabilidad del complejo formado....	134
1.6. Influencia del orden de adición de los reactivos.....	136
1.7. Efecto de la temperatura.....	137
III.2. ESTEQUIOMETRIA DEL COMPLEJO.....	139
2.1. Método de las relaciones molares.....	139
2.2. Método de las variaciones continuas isomolares.....	145
2.3. Método de la relación de pendientes...	149
2.4. Método de las rectas de Asmus.....	151
III.3. CALCULO DE LA CONSTANTE DE ESTABILIDAD	155
3.1. Teoría general.....	155
3.2. Determinación experimental de la constante condicional de estabilidad del complejo Nb-Clorofosfonazo III.	162
III.4. CARACTERISTICAS ANALITICAS DE LA REAC- CION COLOREADA.....	166
4.1. Curva de calibrado: Cumplimiento de la ley de Beer. Sensibilidad y Precisión.....	166

4.2. Interferencias.....	170
--------------------------	-----

B.IV. ESTUDIO ANALÍTICO DEL MONOAZODERIVADO PALADIAZO I COMO REACTIVO ESPECTROFOTOMETRICO DE Nb(V)....

	181
--	-----

IV.1. INVESTIGACION PRELIMINAR DE LA FORMACION

DEL COMPLEJO BINARIO Nb(V)-PALADIAZO I Y SU ESTABILIZACION.....	183
--	-----

1.1. Efecto de la acidez y de la naturaleza del ácido.....	183
---	-----

1.2. Estudio del empleo de medios acuoso-or- gánicos solubilizantes.....	189
---	-----

1.3. El empleo de agentes estabilizantes dis- persantes (tensoactivos) para el sistema Nb(V)-Paladiazol:"Sensibilización" de la reacción.....	190
--	-----

1.3.1. Aspectos generales.....	190
--------------------------------	-----

1.3.2. Estudio del efecto de diversos agentes <u>dispersantes no iónicos</u> sobre la reac- ción coloreada Nb(V)-Paladiazol I.....	202
--	-----

1.3.3. Estudio comparativo de la influencia de diversos agentes <u>tensoactivos catiónicos</u> sobre la reacción coloreada Nb(V)-Pala- diazol I.....	214
---	-----

IV.2. ESTUDIO DE LAS CONDICIONES EXPERIMENTALES

OPTIMAS DE FORMACION DEL COMPLEJO Nb(V)- PALADIAZO I-BROMURO DE PIRIDIL-CETIL-AMONIO...	220
--	-----

2.1. Efecto de la concentración en ácido clor- hídrico.....	220
--	-----

2.2. Efecto de la fuerza iónica.....	228
--------------------------------------	-----

2.3 Influencia del orden de adición de reactivos...	230
---	-----

2.4. Estudio de la concentración óptima de BPCA en función de la acidez del medio.....	232
---	-----

2.5. Velocidad de formación y estabilidad del complejo.....	236
--	-----

IV.3. ESTEQUIOMETRIA DEL COMPLEJO.....	220
3.1. Estudio en exceso de bromuro-piridil- cetil-amonio: Determinación de la re- lación estequiométrica Nb:R.....	240
3.1.1. Método de las relaciones molares.....	240
3.1.2. Estequiometría del complejo Nb(V)- Paladiazó III en presencia de BPCA.....	249
3.2. Estudio en exceso del ligando Paladia- zó I: Determinación de la relación Nb: BPCA en el complejo.....	257
IV.4. CARACTERISTICAS ANALITICAS DE LA REACCION Nb(V)-PALADIAZO I SENSIBILIZADA POR LA ADI- CION DE BROMURO DE PIRIDIL-CETIL-AMONIO.....	268
4.1. Curvas de calibrado: Cumplimiento de la ley de Beer. Sensibilidad y Precisión.....	268
4.2. Estudio de las interferencias.....	276
B.V. ESTUDIO ANALITICO DEL COMPLEJO TERNARIO Nb-SNAZOX PEROXIDO DE HIDROGENO.....	283
V.1. ESTABLECIMIENTO DE LAS CONDICIONES OPTIMAS PARA LA FORMACION DEL COMPLEJO TERNARIO Nb-SNAZOX-H ₂ O ₂	285
1.1. Características espectrales.....	291
1.2. Efecto del pH.....	296
1.3. Efecto de la naturaleza del Tampon.....	303
1.4. Efecto de la fuerza iónica.....	306
1.5. Influencia del orden de adición de los reactivos.....	308
1.6. Velocidad de formación y estabilidad del complejo.....	309

	<u>Página</u>
V.2. ESTEQUIOMETRIA DEL COMPLEJO.....	311
2.1. Método de las relaciones molares.....	311
2.2. Método de las variaciones continuas.....	326
2.3. Método de las rectas de Asmus.....	328
V.3. DISCUSION DE LAS FORMULAS Y CONSTANTE DE ESTABILIDAD DEL COMPLEJO TERNARIO Nb(V)- SNAXOX-H ₂ O ₂	334
V.4. CARACTERISTICAS ANALITICAS DE LA REACCION COLOREADA.....	344
4.1. Línea de calibrado, Cumplimiento de la ley de Beer: Sensibilidad y Precisión.....	344
4.2. Interferencias.....	347.
B.VI. APLICACION ANALITICA A LA DETERMINACION DE Nb EN ACEROS Y ALEACIONES.....	363
VI.1. INTRODUCCION.....	365
1.1. Características del sistema Nb(V)-PAR.....	365
1.2. Estudio comparativo de la determinación espectrofotométrica de Nb(V) con PAR, Paladiazó I, Clorofosfonazo III y Snaxox...	367
VI.2. ELIMINACION DE LAS INTERFERENCIAS.....	371
2.1. Eliminación de la interferencia producida por el Fe(III).....	371
2.2. Eliminación del efecto interferente producido por el Al(III) y Cu(II).....	376
2.3, Eliminación de las interferencias producidas por Ti(IV) y Ta(V).....	377

VI.3. DETERMINACION ESPECTROFOTOMETRICA DE Nb	
EN ACEROS Y ALEACIONES.....	379
3.1. Generalidades.....	379
3.2. Ataque de los aceros y aleaciones.....	384
3.3. Análisis de las muestras.....	387
RESULTADOS Y DISCUSION.....	389
C. CONCLUSIONES.....	393
D. BIBLIOGRAFIA.....	403

A. INTRODUCCION GENERAL

A.1. OBJETO DEL TRABAJO.

El descubrimiento del niobio tuvo lugar en 1801 por el químico inglés Hatchett como elemento nuevo en un mineral negro que denominó columbita, en el que casi simultáneamente descubrió el tántalo el sueco Ekeberg. Debido a que ambos elementos presentaban propiedades químicas muy parecidas, durante cierto tiempo se pensó que eran uno solo, hasta que Rose en 1844 identificó el niobio que, juntamente con el tántalo, fué confirmado posteriormente.

El niobio está presente en una amplia variedad de minerales y rocas, generalmente unido al tántalo, aunque en muchas ocasiones ambos se encuentran solo como impurezas. El estudio de la química de estos metales no se desarrolló hasta que se conocieron algunas de sus propiedades especiales. Mientras que el tántalo comenzó pronto a utilizarse en filamentos de lámparas y en utensilios de laboratorio, el niobio fué considerado como impureza y solamente a partir de 1940 se vió su utilidad como aditivo en los aceros inoxidables. La importancia industrial de estos elementos se ha incrementado extraordinariamente con las nuevas tecnologías por lo que hoy día se producen y utilizan en gran cantidad.

El niobio ha adquirido un papel muy destacado en la industria metalúrgica por las propiedades que comuni-

ca a los aceros como elemento aleante. Pequeñas cantidades del metal, mejoran la elasticidad, la resistencia y evitan la corrosión intergranular. Por otra parte, su facilidad para combinarse con el carbono formando carburos estables, mejora la calidad de los aceros y aleaciones refractarias incrementando su resistencia a elevadas temperaturas.

Estas propiedades junto con su elevado punto de fusión le hacen idóneo para formar parte de aleaciones y aceros especiales altamente resistentes al calor y a la oxidación en condiciones muy extremas de temperatura. Por ello se utilizan mucho en la fabricación de aleaciones resistentes a la temperatura para cohetes espaciales, aviones a reacción y turbinas de vapor, compitiendo favorablemente con el tántalo por su menor densidad, especialmente en este capítulo de la tecnología espacial.

Dentro de la tecnología nuclear el niobio, debido a su pequeña sección eficaz de captura neutrónica y a su compatibilidad con los productos de fisión, se emplea como elemento aleado al uranio en combustibles nucleares y por su resistencia a la corrosión como material estructural en circuitos de refrigeración por metales alcalinos fundidos en la tecnología de reactores rápidos.

Otro campo en el que la aplicación del niobio es muy amplio, aunque reciente, es el de la electrónica. Su afinidad por los gases electrónicos hace que se use como captador ("getter") en tubos y válvulas de vacío, formando parte de cátodos y rejillas. Igualmente por su favorable comportamiento anódico se emplea, con ventaja

frente al tántalo, en la confección de condensadores electrolíticos. Asimismo el niobio se emplea también en aleaciones magnéticas superconductoras.

Por todo ello, a lo largo de los últimos años se han desarrollado numerosos métodos analíticos para la determinación cuantitativa de este elemento.

En general el análisis de Nb (y Ta) en materiales industriales y muestras naturales constituye una de las tareas más complicadas y difíciles de la química analítica. Esto es debido no solo a la complejidad de las muestras que exige una serie de separaciones previas, sino, sobre todo, a las especiales características de la química en las disoluciones de estos elementos: contrariamente a la mayoría de los metales, Nb y Ta no forman compuestos solubles sencillos en las disoluciones acuosas, sino que tienden a hidrolizarse con formación de sistemas poliméricos coloidales que determinan la coprecipitación por adsorción de otros muchos elementos y fenómenos denominados "pérdida de individualidad".

Para ilustrar las dificultades inherentes a este tipo de análisis, incluso donde Nb y Ta son componentes mayoritarios, basta observar la Tabla I que da los resultados del análisis de dos muestras de concentrados de Ta y Nb realizados por diferentes analistas (1).

En tales resultados es de resaltar especialmente las grandes discrepancias en los contenidos en Nb y Ta no solo en los obtenidos por diferentes métodos, sino incluso empleando el mismo método. Es indicativo que los datos del contenido en Nb₂O₅ de la muestra 2 varían entre

TABLA I

Resultados de análisis de concentrados de Nb y Ta(1)

OXIDO %	METODO 1	SCHOELLER'S 2	3	METODO DE MARIGNAC	METODO FOTOMETRICO
MUESTRA 1					
Ta ₂ O ₅	73,2	71,8	76,8	70,5	69,0
Nb ₂ O ₅	9,4	11,2	16,2	10,4	9,1
Ti O ₂	2,1	1,8	1,2	1,5	2,1
Fe O	12,6	13,4	12,9	---	12,1
Mn O	1,2	1,7	1,5	---	1,6
Sn O ₂	1,3	1,3	0,9	---	1,4
Zr O ₂	---	0,4	---	---	0,2
W O ₃	---	---	0,3	---	---
Si O ₂	---	---	---	---	---
MUESTRA 2					
Ta ₂ O ₅	52,0	50,6	37,6	54,4	52,7
Nb ₂ O ₅	26,0	25,5	40,8	22,7	20,9
Ti O ₂	3,1	3,3	1,9	2,3	2,9
Fe O	12,5	12,6	11,8	---	10,9
Mn O	4,3	4,5	4,2	---	4,0
Zr O ₂	---	0,4	---	---	0,1
W O ₃	---	---	0,3	---	---
Si O ₂	---	---	---	---	---

20,9 y 40,8 % según el analista. Probablemente tales discrepancias puedan achacarse en parte a la falta de selectividad derivada de las peculiaridades químicas antes apuntadas. Se hace evidente, pues, que los métodos analíticos existentes para estos elementos no son satisfactorios y por consiguiente surge la necesidad de investigar activamente en el desarrollo de nuevos métodos o en la mejora y perfeccionamiento de los disponibles en la actualidad.

Esta necesidad de búsqueda de métodos mas selectivos y exactos se agudiza cuando se trata de resolver el problema moderno del Análisis de Trazas. En tal caso es preciso disponer de métodos suficientemente sensibles para permitir el análisis de cantidades de Nb y Ta al nivel de los microgramos. Idealmente tales métodos deberían ir acompañados de un alto grado de selectividad que redujera al mínimo la necesidad de separaciones y tratamientos previos y con ello el riesgo de errores en el análisis.

Idealmente, los métodos espectrofotométricos se caracterizan por su elevada precisión, sensibilidad y versatilidad. Esto unido a su relativamente alta selectividad los hace especialmente adecuados en la determinación de Trazas de metales en diversos materiales y en especial en análisis de impurezas en materiales de alta pureza.

Para Nb en particular existen numerosos reactivos orgánicos que dan lugar a reacciones coloreadas con dicho elemento. Entre ellos son especialmente interesantes los azoderivados que se caracterizan por mostrar una

elevada sensibilidad en sus reacciones coloreadas con este metal (bandas de transferencia de carga) y una considerable selectividad originada por los medios francamente ácidos de reacción, lo que, unido a su buena solubilidad y estabilidad, determina la importancia de su estudio como reactivos espectrofotométricos de Nb.

De ahí la línea elegida " Estudio espectrofotométrico de las reacciones coloreadas del Nb con reactivos orgánicos de tipo azo" y el estudio preliminar comparativo de una serie de derivados azoicos que permita la elección de los mas adecuados en términos de sensibilidad, selectividad, exactitud, precisión etc, especialmente orientada a la determinación de Nb en productos manufacturados: aceros y aleaciones de Nb.

De todos modos, antes de entrar en dicho estudio conviene llevar a cabo una revisión de las propiedades químicas y analíticas del Nb.

A.2. PROPIEDADES QUÍMICAS Y ANALÍTICAS DEL NIOBIO.

2.1.- Generalidades.

Dada su situación en el sistema periódico y el hecho de que sus radios iónicos son casi idénticos, el Nb y Ta muestran unas propiedades y comportamiento químico extraordinariamente similares; por esta razón suelen estudiarse en forma conjunta.

Sin embargo, las propiedades de ambos metales en la disolución son bastante diferentes tanto de las de los elementos del grupo Vb principal (P-As-Sb y Bi) como incluso de las de los elementos de su mismo subgrupo Va (V y Pa).

Comparándolos horizontalmente con sus elementos vecinos del grupo IV y VI, es decir, Zr-Mo para Nb y Hf-W para Ta respectivamente, se pueden observar muchas reacciones análogas especialmente aquellas que implican Mo(V) y W(V) cuyos complejos muestran estructuras y propiedades similares a las de los compuestos de Nb(V) y Ta(V).

Es interesante también comparar diagonalmente los elementos: Ti-Nb-W y Zr-Ta-U. Los radios iónicos de la primera serie son similares: 0,69 Å para Nb(V) y Ti(IV) y 0,65 Å para el W(VI) y en consecuencia sus reacciones analíticas son muy semejantes. Análogamente Zr y Ta son muy similares. Como consecuencia, las separaciones

cuantitativas de estos elementos en mezcla de ellos es muy difícil.

La similitud en las reacciones químicas de los elementos a lo largo de la otra diagonal (de derecha a izquierda hacia abajo): Cr-Nb-Hf y Mo-Ta-Th es mucho menos marcada.

Sc	Ti	V	Cr
Y	Zr	Nb	Mo
La	Hf	Ta	W
Ac	Th	Pa	U

Las configuraciones electrónicas del Nb y Ta son respectivamente (Kr) $4d^4 5s^1$ y (Xe) $5d^3 6s^2$, lo que explicaría las pequeñas diferencias entre sus propiedades. Así, el Nb es el más reactivo de los dos; es más ácido y relativamente fácil de reducir en solución acuosa.

Los radios atómicos del Nb y Ta son respectivamente 1,45 y 1,47 Å y los radios iónicos son 0,69 Å para Nb(V) y Ta(V), y 0,62 para Nb(III) y Ta(III).

El Nb y Ta pueden existir en diferentes estados de valencia: 5, 4, 2 y 1. El más frecuente en sus compuestos es +5.

Los compuestos de Ta de valencias bajas se forman solo con dificultad y no son significativos en Química Analítica, en cambio el niobio es fácilmente reducido a su valencia (III). Aunque estos compuestos no han sido debidamente estudiados y los métodos volumétricos directos basados en la reducción $Nb(V) \longrightarrow Nb(III)$ no son sa-

tisfactorios, recientemente se ha publicado el empleo de soluciones de Nb(III) como reactivo reductimétrico (2).

Los óxidos superiores de Nb y Ta (Me_2O_5) son anfóteros, con propiedades ácidas más pronunciadas, si bien ni las ácidas ni las básicas son fuertemente marcadas.

2.2.- Comportamiento del niobio en soluciones acuosas.

Muchos han sido los trabajos realizados sobre Nb y Ta en estos últimos cincuenta años, sin embargo, poco se conoce aún acerca de la naturaleza de las especies de estos elementos en solución acuosa.

Sillén y col. (3) estudiaron el comportamiento hidrolítico de muchos iones, no pudiendo obtener, sin embargo, resultados satisfactorios en el caso de niobio y tántalo, debido probablemente a la dificultad en la preparación de soluciones puras y estables de los iones de estos metales. En consecuencia, ha sido necesario plantear un modelo teórico, que si bien no ha podido probarse experimentalmente, permite una explicación tal vez simplificada pero admisible del comportamiento de niobio y tántalo en solución acuosa.

En medio acuoso ambos elementos muestran una tendencia poco común a la hidrólisis. Este fenómeno junto con el de la polimerización da lugar a la formación de soluciones coloidales. Diferentes investigadores, basados en el estudio de complejos aislados de las especies existentes en soluciones acuosas de estos metales, han

sacado distintas conclusiones sobre el número de coordinación de Nb y Ta. Así, Varga y Freund (4), mediante una evaluación de medidas potenciométricas de fluorotantalatos, dan como estructuras posibles las representadas por: $(Ta F_x)^{5-x}$ donde x puede ir de 4 a 9.

Nikolayev y Buslayev (5) encontraron un complejo de fluoroniobio que podía implicar un número de coordinación 6 para el niobio.

El número de coordinación 7 fué el más usualmente asignado al niobio y tántalo, basándose en la composición de fluoroniobatos y fluorotantalatos alcalinos según los estudios de Jantsch (6), y de algunos complejos orgánicos como los oxálicos estudiados por Russ (7) y los de pirocatecol por Rosemheim y Röhrich (8).

Martell y Calvin (9) proponen una estructura de ligandos que conduce a un número de coordinación de ocho, que se basa en el hecho de que la formación de especies octocoordinadas ha sido confirmada para los elementos vecinos de niobio y tántalo en el Sistema Periódico, incluyendo Zr-Hf-W y Mo. Este número de coordinación es también propuesto por Sieverts y Müller (10), Wannagat (11) y Sisko y Epremiant (12) que dan estructuras para los peroxoniobatos y peroxotantalatos representadas por: $[Nb (O_2)_4]^{3-}$ y $[Ta (O_2)_4]^{3-}$.

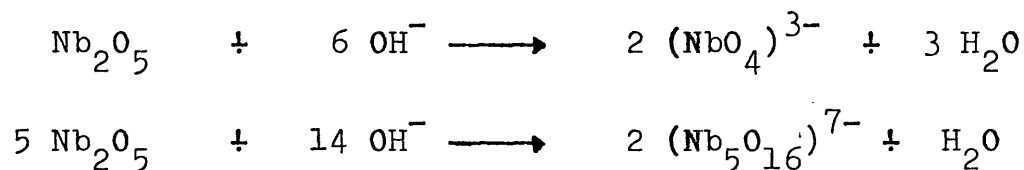
Hoard (13) sostiene que la octocoordinación de ligandos fluoruro o hidroxilo ocurre solo mediante enlaces covalentes, siendo demostrado por Martell y Calvin en la especie $[Ta F_6]^{3-}$.

Erik Lassner y Püschel (14) propugnan que la química de estos metales en solución acuosa puede explicarse suponiendo el ocho como número de coordinación más probable.

Las disoluciones de niobio y tántalo se pueden preparar a partir de sus óxidos, mediante fusión ácida o alcalina, dado el carácter anfótero del Nb_2O_5 (o Ta_2O_5)

a.- Comportamiento en medio alcalino.

Las reacciones que tienen lugar por ataque alcalino según Lehne y Goetz (15) podrían representarse por las ecuaciones siguientes:



Sisko y Epremiant (12) concluyen que las sales que pueden aislarse de las soluciones de niobio y tántalo obtenidas con carbonato potásico ó hidróxido pueden expresarse mediante la fórmula general: $x \text{Me}_2\text{O} \cdot y(\text{Nb}, \text{Ta})_2\text{O}_5$ siendo Me potasio o sodio.

De acuerdo con estos investigadores, las relaciones x:y observadas para el Nb son: 4:1, 3:1, 2:1, 3:2, 4:3, 7:6, 8:7, 1:1, 4:5, 3:4, 2:3, 5:16, 3:5, 1:2, 2:5, 1:3 y 1:4. Estos datos muestran claramente la tendencia de este elemento a formar aniones poliméricos.

Tanto Jantsch (6) como Sisko y Epremiant (12) concluyen que la relación x:y más frecuente es 4:3, o sea, la obtención de hexaniobatos, que representarían estructuras termodinámicamente estables. Puede considerarse, sin embargo, que el equilibrio en solución implica la coexistencia de especies de diferente grado de polimerización.

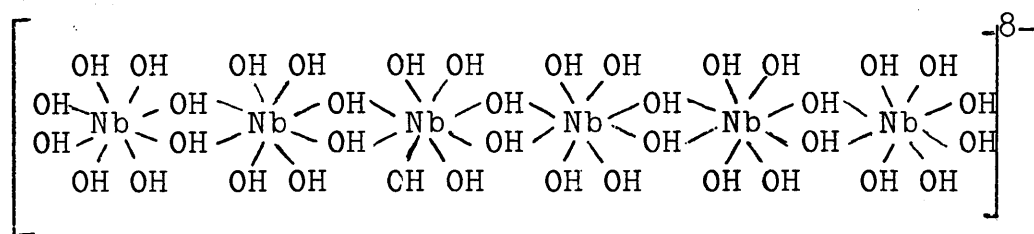
Fórmulas tales como $K_8Nb_6O_{19}$ serían aceptables para sustancias cristalinas, pero no para describir el estado en soluciones acuosas. Aceptada tal fórmula los aniones del ácido hipotético $H_8Nb_6O_{19}$ se obtendrían por simple pérdida de protones.

Puede darse, como regla que los aniones de óxidos anfóteros que tienen lugar en soluciones alcalinas, no se forman por desprotonación de los grupos hidroxilo y que la carga negativa se debe al enlace coordinado de los iones hidroxilo con el metal. Tales aniones, pues, pueden considerarse como complejos polihidroxo del respectivo metal.

Las diferentes sales mencionadas que han sido aisladas deben considerarse como sales alcalinas "deshidratadas" de los complejos aniónicos polihidroxo de niobio o tántalo y existen solo en estado sólido.

Jander y Ertl (16) describieron la preparación de la sal $K_8Nb_6O_{19} \cdot 16 H_2O$. Lapitskii y Nishanov (17) comprobaron que la mayor parte de las moléculas de agua podrían ser eliminadas por calentamiento a 70-80°C., pero que de 5 a 7 moléculas estaban unidas más fuertemente

Probablemente el correspondiente anión hexaniobato en la solución puede representarse por la fórmula condensada $[\text{Nb}(\text{OH})_6]^{3-}$, con una estructura polinuclear entrelazada como en la fórmula siguiente (que presupone un número de coordinación de ocho)



Como puede verse la polimerización se explica por puentes hidroxilo entre núcleos y aquellas 5 moléculas de agua de cristalización mas "ligadas" a las que nos hemos referido con anterioridad corresponderían a los cinco puentes $\begin{smallmatrix} \text{OH} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{OH} \end{smallmatrix}$ existentes entre los seis átomos de Nb.

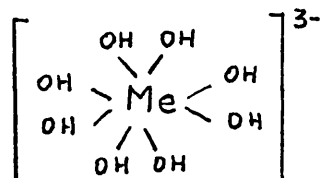
En realidad, el hexámero es mas probablemente tridimensional que lineal.

Una neutralización progresiva de soluciones fuertemente alcalinas de Nb y Ta da lugar a una polimerización gradual hasta alcanzar dimensiones coloidales, y finalmente precipitan los óxidos hidratados.

De acuerdo con Sisko y Epremiant (12) el Nb comienza a precipitar a pH 7,7 y el Ta a pH 7,9, completándose a pH 4,4 para el Nb y 2,8 para el Ta. Estos óxidos hidratados completamente polimerizados son insolubles en agua. Los datos de pH dados indican que el Ta exhibe una

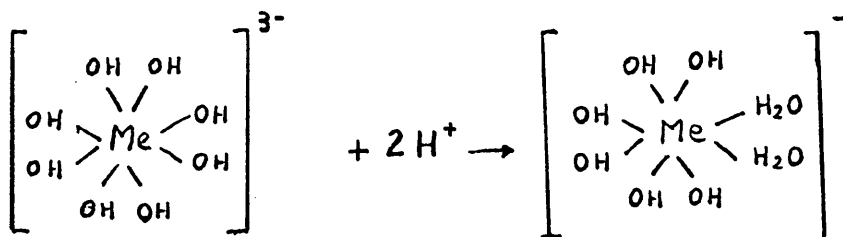
acidez menor que el Nb como era de esperar por sus posiciones en la Tabla Periódica.

En soluciones fuertemente alcalinas la presencia de complejos hidroxomonoméricos puede ser representada por la fórmula:



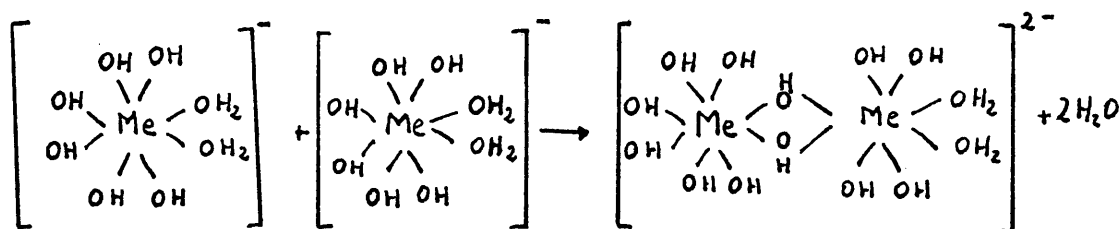
la que es formalmente idéntica a $(\text{Nb O}_4 \cdot 4 \text{H}_2\text{O})^{3-}$. En otras palabras el anión octohidroxiniobato es formalmente equivalente al anión ortonibato hidratado. Con la disminución de la alcalinidad, las especies monoméricas se polimerizan con lo cual el número de cargas por átomo de metal disminuye gradualmente.

Lo primero que ocurre cuando el pH decrece es la adición de uno o más protones a los ligandos hidroxilo, conduciendo a complejos mixtos aquo-hidroxilo como se muestran en la ecuación siguiente.



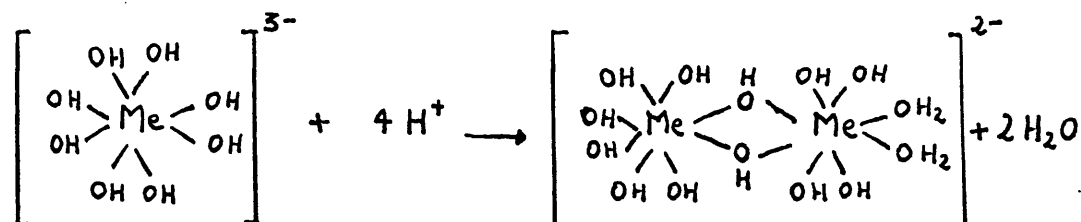
Como el átomo de oxígeno está menos polarizado en un ligando aquo que en un hidroxilo, la polimerización ocurre por desplazamientos de ligandos aquo, debilmente unidos, por ligandos hidroxilo de las partículas vecinas.

El proceso de polimerización puede representarse por:



Incrementando la acidez, la polimerización continúa hasta aparecer precipitado.

Combinando las dos ecuaciones anteriores, se puede representar el proceso completo de polimerización según:



b.- Comportamiento en medio ácido.

Debido a que las disoluciones de niobio en medio ácido, obtenidas mediante fusión con piro-sulfato, muestran una fuerte tendencia a precipitar al cabo de un cierto tiempo, podría postularse que los ligandos hidroxilo pueden unirse en soluciones ácidas.

Los complejos formados pueden representarse por la fórmula general: $(\text{Me An}_y (\text{OH})_x (\text{H}_2\text{O})_z)^{5-(x+ny)}$, donde An es el anión sulfato, cloruro.. y n es la carga del anión.

La presencia de grupos hidroxilo combinados con el niobio en medio ácido queda sustentada por estudios espectrofotométricos y de electromigración, realizados por Kanzelmeyer y otros (18).

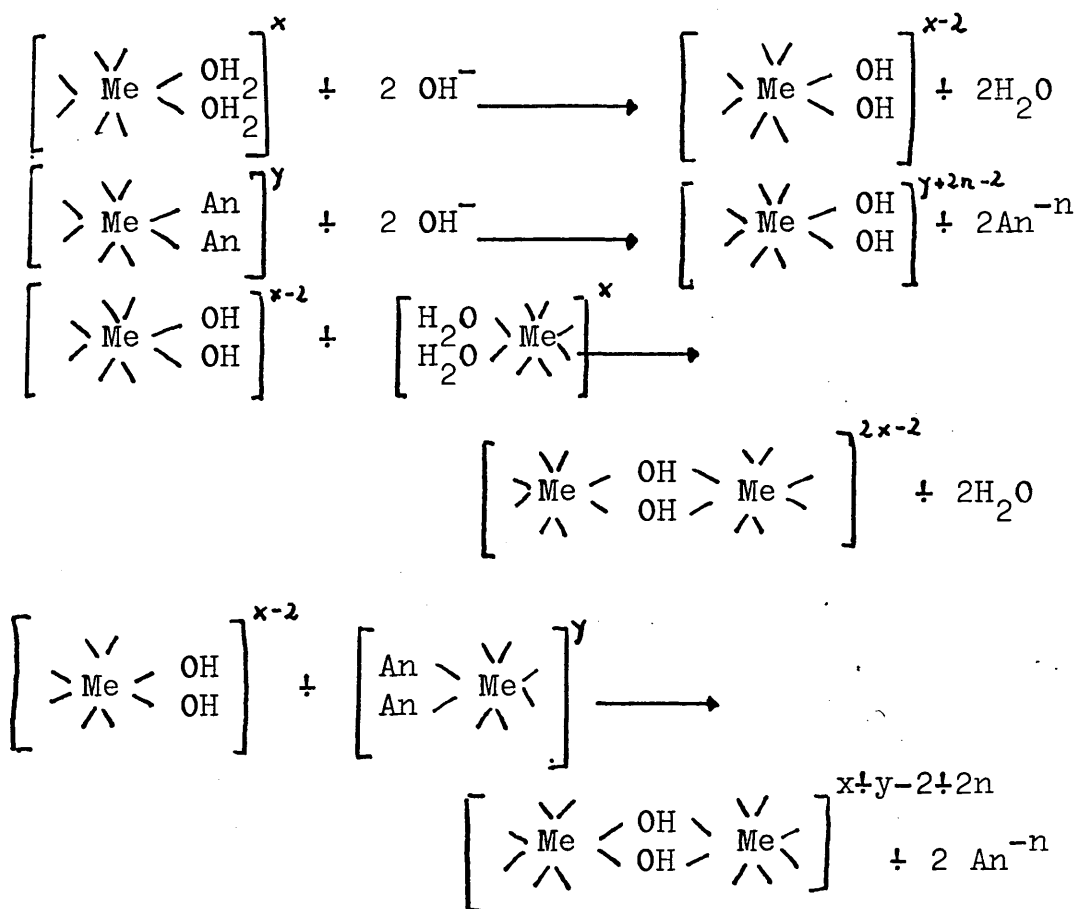
Aún en medio de acidez perclórica 10 F., estos investigadores encontraron especies como $(\text{Nb}(\text{OH})\text{Cl}_3)^+$.

El grado de hidrólisis, o sea, la sustitución de ligandos aniónicos por hidroxilo o la conversión a éstos de ligandos aquo depende de muchos factores; entre ellos de la naturaleza del anión An y de su concentración en la solución. Así por ejemplo el anión fluoruro se liga a ambos metales Nb y Ta mucho más fuertemente que el anión cloruro. Además la relación x:y de los ligandos en el proceso de polimerización no es el mismo para el caso del Nb y Ta.

Schäfer (19) demostró que, bajo condiciones idénticas, para soluciones de ácido fluorhídrico la relación x:y es 0,7 para Ta y 2,5 para Nb. Por lo tanto el Ta como fluorocomplejo puede ser separado del Nb por extracción o mediante una resina de intercambio aniónico. El Nb permanecerá en la fase acuosa debido al carácter hidrofílico de los grupos hidroxilo.

En general el Nb se encuentra en un grado medio de hidrólisis, mientras que el Ta puede existir en todos los estados, desde el de ausencia de hidrólisis hasta un estado completamente hidrolizado. Sin embargo, frecuentemente se puede observar que soluciones de Ta, libres de fluoruros, muestran una tendencia más pronunciada a sufrir hidrólisis que las correspondientes de Nb.

El grado de hidrólisis, tanto de niobio como de tántalo, depende de la acidez, a menor acidez habrá una mayor concentración de iones hidroxilo y un mayor número de ligandos hidroxilo se unirán al átomo del metal central. Con el aumento de la concentración de oxhidrilos, el grado de polimerización también aumenta. La polimerización de Nb y Ta comienza desde soluciones fuertemente ácidas y se incrementa gradualmente con el pH. El proceso puede ser representado por las ecuaciones siguientes.



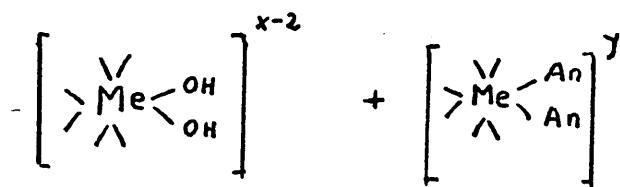
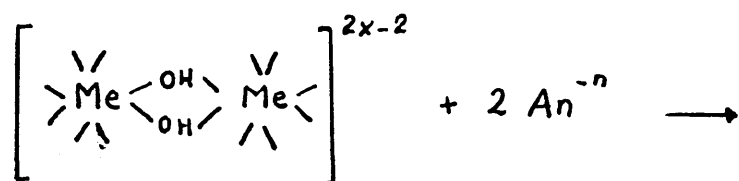
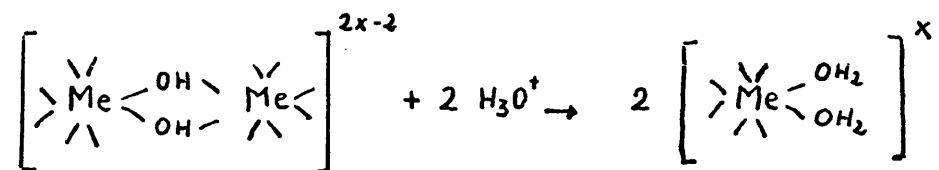
donde x,y son las cargas de los iones que pueden ser positivos o negativos y n la carga del anión An.

La hidrólisis y polimerización de las soluciones puede evitarse manteniendo una alta concentración de

iones hidrógeno y de aniones ácidos.

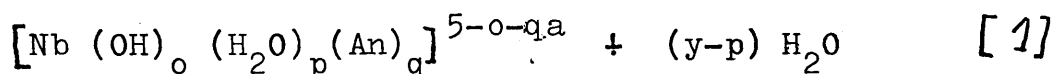
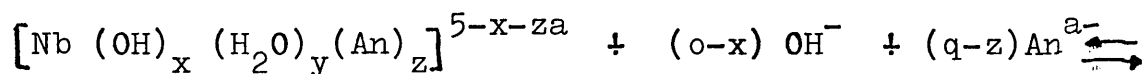
Klawora (20) observó que las soluciones de Nb en medio clorhídrico pueden ser estabilizadas mediante la adición de cloruro amónico. Este efecto puede explicarse por el poder de coordinación de los iones cloruro, que saturan el número de coordinación del Nb(V) evitando así la formación de complejos hidroxó que favorecen la "olación", es decir, la posterior polimerización por puentes hidroxó.

Las soluciones ácidas de Nb y Ta pueden ser obtenidas por tratamiento de un óxido hidratado con ácidos minerales. Las reacciones que tienen lugar en este caso, pueden ser representadas esquemáticamente por:



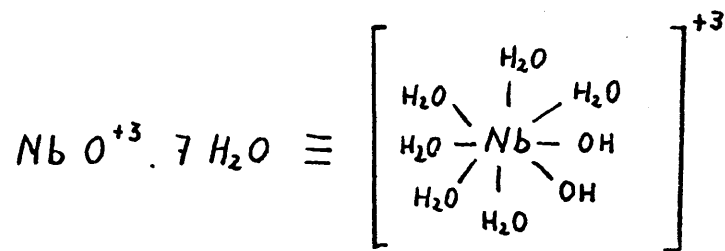
Todo esto explica el hecho de que sales como Cl_5Nb ó $(\text{SO}_4)_5\text{Ta}_2$, no pueden ser preparadas a partir de soluciones acuosas (21).

El equilibrio con aniones ácidos en solución conduce a complejos mixtos aquo-anión de carácter catiónico (22). Además, existe un equilibrio entre estas especies catiónicas y las aniónicas que depende del número y de la carga de los ligandos respectivos, pudiéndose representar para el Nb según la siguiente ecuación:



donde a es la carga del anión An.

Ocasionalmente las denominadas sales básicas, se formulan en bibliografía utilizando el catión "niobilo" NbO^{+++} (23). Esta formulación puede ser válida para compuestos sólidos pero en soluciones acuosas es conveniente formularlo como forma monomérica del niobio octocoordinado, tal como se representa en la fórmula:



Esto es sustentado por los trabajos de Kanzelmeyer y col. (18), los que, encontraron en soluciones clorhídricas las especies: $(\text{Nb}(\text{OH})\text{Cl}_3)^+$; $(\text{Nb}(\text{OH})_2\text{Cl}_3)$; $(\text{Nb}(\text{OH})_2\text{Cl}_4)^-$. De acuerdo con estos investigadores, el análisis de sales

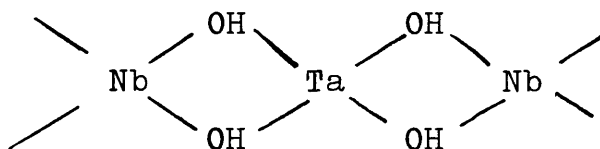
sólidas aisladas no es lo suficientemente preciso como para diferenciar entre las especies: $(\text{Nb}(\text{OH})_2)^{3+}$ y $(\text{NbO})^{3+}$.

Una evidencia ulterior y rigurosa de la presencia de Nb y Ta en forma catiónica en la disolución acuosa puede deducirse de los trabajos de Kanzelmeyer y col. (18) Weiland y Storz (24) y Hayek y Hinterauer (25). La existencia de especies catiónicas de Nb y Ta es importantísima para explicar la formación de complejos quelatos con una gran variedad de reactivos orgánicos; hasta la fecha no se ha publicado la formación de ningún quelato de Nb o Ta donde sea una formación aniónica de dichos metales el núcleo del quelato. Esto debe significar que aunque existe el equilibrio, ya expuesto en la fórmula (1), entre especies aniónicas y catiónicas dicho equilibrio se desplaza ampliamente hacia la forma catiónica por efecto de la formación de complejos porque el agente quelante negativo solamente puede reaccionar con núcleos cargados positivamente (lo que corresponde a la especie catiónica de la izquierda de la ecuación (1)).

Para finalizar este apartado fundamental de las propiedades químico-analíticas del Nb (y Ta) es de una importancia práctica extraordinaria referirse a dos fenómenos peculiares de la química acuosa de estos elementos: en primer lugar en el trabajo con disoluciones de Nb y Ta no debe extrañar demasiado la observación de comportamientos diferentes para disoluciones aparentemente idénticas. Alimarin y Petrukhin (26) publicaron un ejemplo muy ilustrativo: la fijación de Nb y Ta en un cambiador aniónico es diferente para concentraciones diferentes de los metales incluso tras asegurar que todos los demás parámetros

se habían mantenido rigurosamente constantes. Esto se explica en términos de que las soluciones según la concentración se hallan en un grado diferente de polimerización. Es un hecho repetidas veces observado (27) que existen importantes diferencias entre soluciones de Nb y Ta recién preparadas y las mas o menos envejecidas, diferencias que explican las divergencias muchas veces observadas en los datos de sensibilidad espectrofotométrica, para un mismo reactivo, publicados por diferentes investigadores.

Un segundo fenómeno que puede ser una fuente de problemas para el químico analítico es el comportamiento anómalo del Nb y Ta cuando se hallan uno en presencia del otro; es decir, el Nb (o Ta) cuando está solo en la disolución puede comportarse de un modo diferente que cuando se halla en presencia de Ta (o de Nb). Asi por ejemplo, una disolución de Ta (V) en ácido tartárico no precipita con 8 hidroxiquinoleína, pero lo hace cuantitativamente y con fórmula estequiométrica en presencia de Nb (V) (el cual precipita cuantitativamente de tales soluciones con dicho reactivo). Tal comportamiento recibe el nombre de "pérdida de individualidad". Un factor importantísimo que explica esta pérdida del caracter individual es el fenómeno de asociación que origina la formación de hidroxocomplejos polímeros de los elementos intercombinados (gracias a que sus radios iónicos son casi idénticos). Tales especies polímeras podrían representarse por la fórmula:



2.3.- Estabilización de las disoluciones de Nb(V) con agentes complejantes y formación de complejos ternarios.

Para soslayar las dificultades expresadas en el punto anterior respecto de los procesos de polimerización y formación de estado coloidal que tienen lugar para Niobio y Tántalo en soluciones acuosas, así como también para atacar el problema de la separación de ambos elementos, existen diferentes posibilidades.

Si bien anteriormente se mencionó como medio para resolver estos inconvenientes, la presencia de altas concentraciones de fluoruros o medio muy ácido, otro medio idóneo de evitar la polimerización sería la adición de agentes quelantes auxiliares. Estos agentes actuarían por desplazamiento o bloqueo de los ligandos hidroxilo, favorecedores de la polimerización, formando quelatos solubles que no interferirían en las operaciones posteriores.

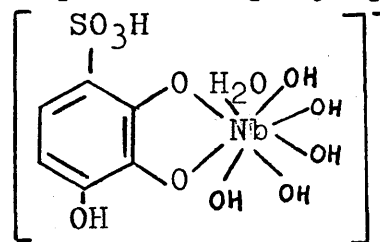
Los agentes mas comunmente usados con este fin son los ácidos: oxálico, tartárico, cítrico y sus sales, el agua oxigenada y el ión fluoruro.

Jantsch (6) y Alimarin y Petrukhim (26) observaron que el uso de agentes "complejantes auxiliares" no evita la polimerización de forma completa.

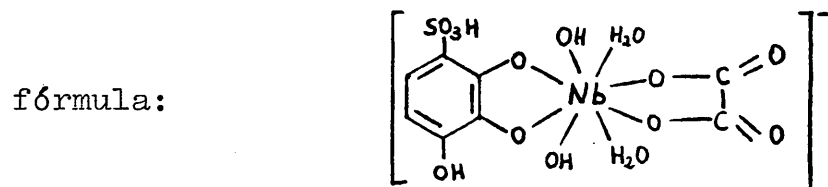
La acción de estos agentes "complejantes auxiliares" dependerá de la estabilidad de los compuestos que formen con los metales y debe considerarse además que el sistema químico se vuelve mucho mas complejo, a tal punto que muchas veces no es posible explicar la forma química en

que se hallan tales complejantes. Las reacciones se formulan entonces omitiendo estos componentes en solución y sin considerar la posible formación de complejos ternarios. Un ejemplo se tiene en la reacción del Nb con el ácido 2-3-4 trihidroxibencenosulfónico en presencia de oxalato, donde se da la fórmula $(\text{Nb O}_2 \text{ R})^-$ siendo $\text{R}: \text{C}_6\text{H}_4\text{O}_5$. Tal fórmula es una aproximación y no explica por qué el complejo presentaría una carga negativa.

Una fórmula más explícita sería:



aunque tampoco se considera aquí la presencia de oxalato. En este caso la formación de un complejo ternario sería altamente probable, así como también la formación de especies de estructuras similares a las representadas en la



Alimarin y Frid (28) observaron que el niobio y tantalato en soluciones débilmente ácidas dan precipitados marrones rojizos y amarillos respectivamente por adición de ácido 3-4-5- trihidroxibenzoico. Sin embargo, la precipitación no tiene lugar en presencia de ácido oxálico.

El uso de un agente complejante auxiliar puede debilitar el color resultante de una solución pero ocasionalmente puede producir un aumento. La disminución se explica fácilmente por reacciones de competencia o desplazamiento respecto del reactivo formador del color. En cuanto al aumento observado, se explicó inicialmente en términos de una reducción en el grado de polimerización de las soluciones; esta interpretación es correcta pero

sin duda insuficiente para explicar la acción directa de aumento o cambios de color producida por un complejante auxiliar en ciertos casos.

Lassner y Püschel reconocen la importancia de este fenómeno en la investigación de complejos de Nb, Ti y Ta, con agua oxigenada y ácidos poliamincarboxílicos (29), o colorantes metalocrómicos (30) asimilándolo a la formación de complejos con ligandos mixtos, en particular complejos ternarios.

El efecto estabilizante obtenido por la adición de agua oxigenada y de ácidos policarboxílicos es mencionada en trabajos no muy recientes pero no se atribuía a la formación de complejos ternarios. Por ejemplo Jantsch (6) observó que soluciones de Nb y Ta conteniendo oxalato o agua oxigenada tendían a polimerizarse rápidamente, mientras que no observaban signos de polimerización o estado coloidal si ambos estaban presentes.

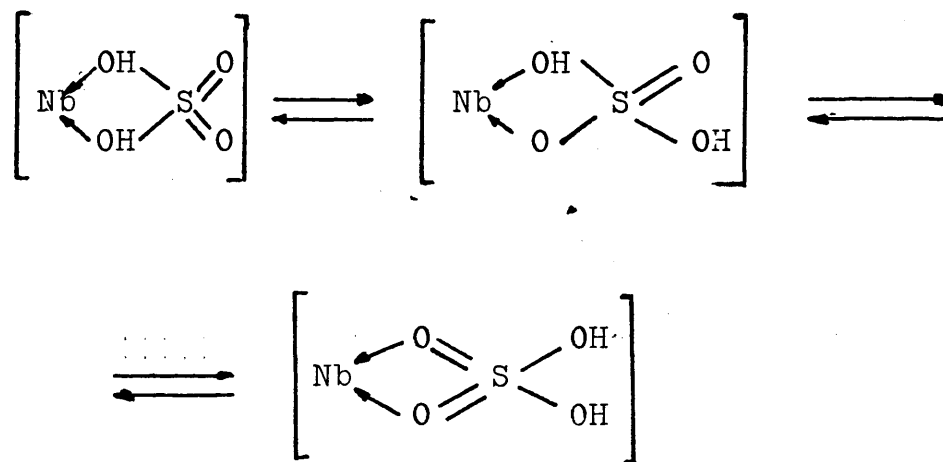
En realidad la formación de complejos ternarios de Nb y Ta es hoy conocida para un número relativamente considerable de compuestos y de hecho en la presente Tesis se estudia y discute la formación de dos interesantes complejos ternarios de Nb.

.2.4. Comportamiento de Nb(V) y Ta(V) en ácido sulfúrico concentrado.-

Es sorprendente la estabilidad de algunos quelatos de niobio y tántalo en ácido sulfúrico concentrado que permiten utilizar reacciones coloreadas a concentraciones de ácido tan extremas. Sin embargo, conviene considerar que la concentración de H^+ en este medio es $10^{-2}M$.

es decir, que la acidez efectiva sería muy similar a la de soluciones debilmente ácidas. Este hecho permite considerar, en forma paralela, las reacciones en ácido sulfúrico concentrado y en medios debilmente ácidos, a excepción de que existe una mayor probabilidad de sustitución de ligandos hidroxilo por iones sulfato o bisulfato.

Así, por ejemplo, el ácido cromotrópico da con Nb una coloración amarilla en medio acuoso de ácido tartárico (31), mientras que en sulfúrico concentrado se obtiene una coloración roja (32). Los complejos con pirocatecol de Nb y Ta en medio tartrato presentan una absorbancia máxima a 350 y 295 nm respectivamente (31), mientras que en sulfúrico concentrado el niobio da una coloración roja naranja y el tántalo naranja (32). Es decir que, en general, los máximos de absorción de los quelatos de Nb y Ta se desplazan hacia longitudes de onda más largas en medio sulfúrico concentrado, lo que puede ser asociado con un alto grado de deformación del átomo central debido a los ligandos sulfatos o a la posible acción del ácido sulfúrico como ligando bidentado, ya que puede considerarse como agente quelante, según la fórmula:



Esta última posibilidad está sustentada por varios hechos. En soluciones debilmente ácidas el niobio da una coloración amarillenta con agua oxigenada, coloración que se intensifica si se añade EDTA o DCYTA (33) lo que significa que la adición de un segundo agente quelante aumenta o intensifica el color. Pues bien, también se observa intensificación del color si el agua oxigenada se añade a una solución de Nb en sulfúrico concentrado, mientras que no ocurre lo mismo en el caso de la adición de ligandos monodentados tales como cloruros y fluoruros.

A.3. REVISION DE LOS METODOS ESPECTROFOTOMETRICOS MAS
RELEVANTES PARA LA DETERMINACION DE Nb.

La determinación de Nb que se basa en la formación de complejos solubles y coloreados (métodos espectrofotométricos) se puede llevar a cabo utilizando reactivos inorgánicos y orgánicos.

3.1.- Métodos basados en reacciones con reactivos inorgánicos.

El sulfocianuro potásico y el peróxido de hidrógeno son los reactivos clásicos y más empleados en la determinación espectrofotométrica de niobio. El fosfato ácido de sodio y molibdato amónico en medio sulfúrico muestran en la actualidad un interés creciente.

a.- Reacciones con Sulfocianuro potásico.

Mon`Yakova y Federov (34) fueron los primeros en utilizar el sulfocianuro potásico para la determinación colorimétrica de niobio. Este método ha sido ampliamente utilizado como uno de los más específicos y sensibles en la determinación de niobio, tanto en productos naturales como manufacturados.

El complejo $\text{SCN}^- - \text{Nb}$ se puede extraer casi cuan-

titativamente de una solución de oxalato 1M. en sulfúrico y 2M. en sulfocianuro amónico con etilacetato, isopentanol, acetato de isoamilo y otros disolventes.

La densidad óptica de las soluciones de estos complejos depende de la identidad y concentración del ácido y del sulfocianuro potásico en solución.

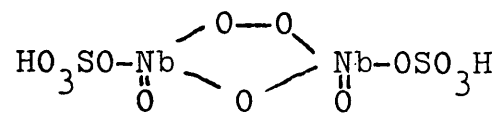
La sensibilidad de la reacción aumenta en medios acuoso-orgánicos, debido a la disminución en la disociación del complejo $(\text{NbO}(\text{SCN})_4)^-$ (35).

b.- Reacciones con Peróxido de Hidrógeno.

La reacción de Nb con peróxido de hidrógeno se ha utilizado ampliamente para la determinación fotométrica de Nb especialmente en presencia de Ti.

De acuerdo a Sieverts y Müller (10), los complejos H_2O_2 -Nb amarillos se forman tanto en medio ácido como alcalino. Estos investigadores propusieron la fórmula $\text{K}_3(\text{Nb}(\text{O}_2)_4)$ dándole un número de coordinación de ocho para el complejo en solución alcalina. Sin embargo, desde el punto de vista analítico el complejo más interesante es el que se forma en medio de ácido sulfúrico concentrado al que se asignan diferentes fórmulas según los autores.

En la monografía de Sisko y Epremian (12) al compuesto en solución sulfúrica se le asigna la fórmula:



La estabilidad relativa entre pH 1 y 3,5 es menor que la del complejo de niobio con ácido oxálico pero mayor que con cítrico, tartárico o fluoruro (36).

c.- Reacciones con fosfato monoácido y molibdato amónico en medio sulfúrico.

Las soluciones de niobatos reaccionan con estos reactivos dando lugar a la formación de heteropoliácidos amarillos de Nb-fosfomolibdico (37), que permiten la determinación del Nb por reducción a la forma reducida azul del heteropoliácido.

El heteropoliácido fosfomolibdico, simultáneamente formado, también se reduce a azul de molibdeno interfiriendo en la determinación espectrofotométrica de Nb, lo que puede evitarse ajustando la acidez de la solución a 1,6 N. antes de añadir el agente reductor, ya que en este medio el ácido fosfomolibdico binario amarillo se descompone.

Otro método de eliminar el exceso de ácido fosfomolibdico que interfiere consiste en extraerlo en acetato de butilo a pH=1, condiciones en las que el complejo ternario niobofosfomolibdico no es extraible (38).

3.2.- Métodos basados en reacciones con reactivos orgánicos.-

Los agentes quelantes orgánicos que presentan interés analítico para la determinación espectrofotomé-

trica y en ocasiones gravimétrica de niobio y tántalo son aquellos que poseen S, O ó N como átomos donores.

El oxígeno es el más importante átomo donador para el Nb y Ta ya que estos elementos presentan una fuerte afinidad hacia él, lo que se demuestra por la importante tendencia al proceso de hidrólisis que sufren estos metales, siendo más marcada en el caso del tántalo.

La afinidad por el azufre, bien definida para el vanadio dentro del grupo Va de la Tabla Periódica y despreciable para el tántalo, es intermedia en el caso del Nb como es de esperar por su posición en el grupo.

El nitrógeno es también un elemento donador a considerar, aunque aún no se ha estudiado suficientemente ningún quelato con este único elemento donador.

Uno de los grupos más interesantes y que será objeto de este trabajo es el de los agentes quelantes con nitrógeno y oxígeno como átomos donores, en especial los azocompuestos a los que nos referiremos con detalle más adelante.

En general un agente quelante debe tener dos ó más átomos donores en su molécula capaces de formar una distribución de anillos quelantes estables. Tales átomos donores se encuentran frecuentemente en grupos funcionales diferentes aunque también pueden pertenecer a un mismo grupo.

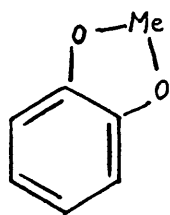
a.- Quelatos de Nb con oxígeno como único átomo donador.-

Se incluyen en este apartado los quelatos de Nb formados con compuestos polifenólicos, ácidos policarboxílicos, alifáticos y aromáticos, hidroxicetonas, dicetonas, hidroxiquinonas, arilhidroxilaminas, ácidos hidroxámicos y ácidos aril-hidroxámicos. Todos estos agentes quelantes con átomos donores de oxígeno ocupan un lugar muy importante en la química analítica del Nb.

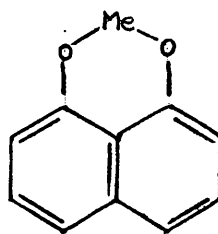
Compuestos Polifenólicos.-

En el caso de los compuestos polifenólicos estos deben poseer como mínimo dos grupos hidroxifenólicos vecinos que actúan como grupos ligandos en la quelación del niobio.

Con los grupos hidroxí situados en posición orto se forman anillos de cinco átomos como se representa en la fórmula (a).



(a)



(b)

Si los compuestos contienen grupos hidroxí vecinales como el pirocatecol, debido a efectos estéricos, solo dos de estos grupos forman anillos.

En el caso de los compuestos aromáticos policíclicos

cos con grupos peri-hidroxilo forman quelatos con anillos de seis miembros, como se muestra en la fórmula (b).

Algunos reactivos fenólicos contienen otros grupos sustituyentes capaces de actuar como grupos ligandos para quelación. En tales casos no ha sido posible explicar que la quelación involucre realmente a hidroxilos fenólicos, sin embargo, han sido incluidos con los polifenoles por razones sistemáticas.

Los polifenoles no son selectivos y reaccionan con muchos iones metálicos en estados de oxidación + 3 ó superior, por lo tanto es de suponer que actuarán con el Ta similarmente. Los elementos que interfieren más frecuentemente son: Ti-Zr-Hf-Mo y W. El pirocatecol y particularmente el pirogalol son los reactivos más ampliamente utilizados para la determinación de niobio, si bien estas reacciones no son muy sensibles. Para mejorar la sensibilidad actualmente se han estudiado reacciones de Nb con rojo de bromopirogalol (39) y derivados 9-fenil (40), 9-(o-nitrofenil) y 9(2-hidroxil-naftil) del 2-6-7 trihidroxil-3H-Xanteno 3 ona (41).

El desarrollo de nuevos reactivos se ha fundamentado en introducir sustituyentes adicionales en la molécula del compuesto para mejorar la intensidad del color conduciendo a un aumento de la absorptividad y en consecuencia de la sensibilidad fotométrica.

Entre los complejos de Nb que presentan mayor interés pueden mencionarse los estudiados por Akermann y Koch (42) y por Pilipenko y Yeremenko (40) cuyos aspectos analíticos se resumen en la Tabla II.

TABLA II

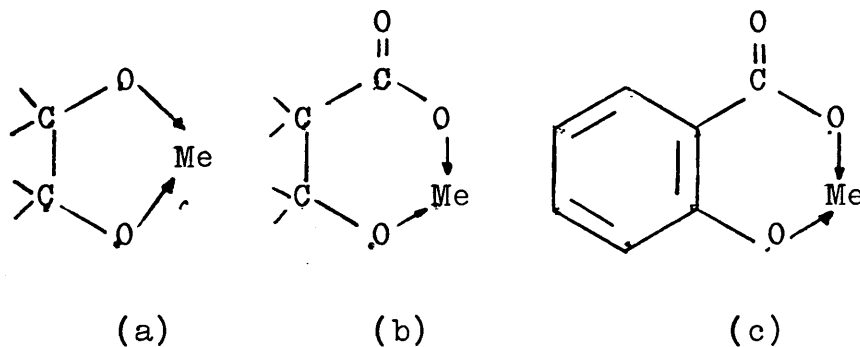
Datos fotométricos para complejos de Nb en medio tartrato.

REACTIVO	λ máx. del complejo nm.	Absortividad Molar l. mol ⁻¹ cm ⁻¹	
		Medio Neutro	Medio ácido
Pirocatecol	350	2640	800
Pirogallol	350	5630	560
Tribromopirogallol	410	6170	110
Tirón	405	5060	640
Acido Cromo- trópico	380	1350	---

Acidos policarboxílicos aromáticos, alifáticos y ácidos poli-hidroxi poli-carboxílicos.-

En algunos casos, como con el ácido oxálico, málico, tartárico, glicólico y láctico, se forman quelatos con anillos de cinco miembros como se muestra en la fórmula(a). Con el ácido ascórbico probablemente se forme un quelato que involucre los átomos de oxígeno unidos al C₁ y C₂ como donores, hecho que quedaría sustentado por no conocerse reacciones de niobio con polialcoholes. Con el ácido cítrico el Nb puede reaccionar con el grupo hidroxilo o carboxilo del C₂ formando un anillo de cinco miembros, según la fórmula (a),

ó con el grupo carboxilo del C_1 y el grupo hidroxilo del C_2 conduciendo a un anillo de seis miembros como en la fórmula (b). En general con los ácidos o-hidroxiaromáticos se forman anillos de seis miembros como en (c). Los ácidos cítrico, oxálico y tartárico son ampliamente utilizados para estabilizar soluciones de niobio. El efecto estabilizante resulta de la formación de quelatos estables impidiendo que la polimerización de los compuestos hidroxilo lleve a soluciones coloidales. La adición simultánea de peróxido de hidrógeno aumenta la estabilización, probablemente debido a la formación de complejos ternarios. El poder estabilizante sería: oxálico > tartárico > cítrico según (43) y oxálico > peróxido de hidrógeno > cítrico > tartárico > fluoruros según (44).



Los complejos de Nb con ácidos polihidroxipolicarboxílicos alifáticos son esencialmente no coloreados, excepto con el ácido ascórbico. Los quelatos resultantes con el ácido salicílico y 5-sulfosalicílico son amarillos. La quelación de niobio con derivados del trifenilmetano produce desplazamientos batocrómicos del máximo de absorción e intensificación del color del colorante utilizado.

Hidroxicetonas - Dicetonas - Hidroquinonas.-

Entre los más importantes de este grupo podemos citar la 4-2 pentanodiona (44) y la morina (45-46), siendo esta última la más importante por la posibilidad de separar niobio y tántalo por precipitación en medio debilmente ácido, donde el tántalo permanece en solución.

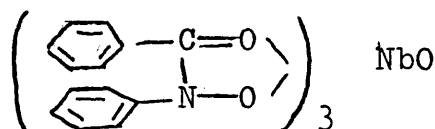
Con algunos de estos reactivos también se han realizado determinaciones fotométricas obteniéndose resultados aceptables.

N-Arilhidroxilaminas y ácidos Arilhidroxámicos.-

La reacción más importante tal vez sea con el derivado amónico de la N-nitroso N-fenilhidroxilamina (cupferrón), sobre todo por la posibilidad de separación de Nb y Ta, así como también de W y Zr.

Por otro lado los ácidos arilhidroxámicos podrían representarse por la fórmula general $RN(COR')$ donde R es H ó arilo y $R'CO$ es benzoilo, cinamoilo ó salicilo.

Entre los más utilizados se pueden mencionar el ácido N-fenil-benzohidroxámico que forma un precipitado insoluble con Nb de fórmula:



así como el N-o-tolilbenzohidroxámico, el ácido salicilhidroxámico, etc. que tienen un comportamiento similar para Nb y Ta. Sin embargo los rangos de pH apropiados para la precipitación de los metales es diferente, lo que permite su separación y su posterior determinación gravimétrica.

b.- Quelatos de Nb con oxígeno y Azufre como átomos donores.

El único reactivo que se conoce de esta naturaleza es el ácido p-metoxibenzotiohidroxámico (47), el cual en medio ácido da con Niobio un precipitado amarillo que puede ser extraído en cloroformo.

c.- Quelatos de Nb con azufre como único átomo donador.

En este grupo los compuestos de mayor interés son los ditiocarbamatos en los cuales el enlace con el metal se realiza a través del grupo $\text{>N-C}\begin{matrix} \text{S} \\ \text{S}^- \end{matrix}$ (ditiocarbamato). De todos modos no se sabe con exactitud si la quelación de niobio involucra a uno ó a los dos átomos de azufre y al átomo de nitrógeno actuando como donores.

El ditiocarbamato aunque ofrece algunas ventajas ha sido muy poco aplicado a problemas analíticos del niobio.

Es interesante resaltar que estos reactivos reaccionan con Nb pero no con Ta y forman precipitados que pueden extraerse en cloroformo ó en tetracloruro de carbono. Consecuentemente, estos reactivos permiten la separación de los dos metales.

Un estudio comparativo de estos reactivos ha sido publicado por Gibalo y col (48).

d.- Quelatos de Nb con nitrógeno y oxígeno como átomos donores.

En este capítulo se incluye la descripción de las reacciones de Nb con la 8-hidroxiquinoleína y sus derivados, con ácidos poliamincarboxílicos, con azoderivados y con etanolaminas.

Se acepta actualmente que la formación de quelatos con derivados de la 8-hidroxiquinoleína y azoderivados tiene lugar cuando existe al menos un grupo hidroxilo en posición "orto" respecto del grupo "azo". Análogamente parece probable que con los otros reactivos: ácidos poliamincarboxílicos y etanolaminas la quelación es del tipo nitrógeno-oxígeno.

8-hidroxiquinoleína y sus derivados.-

La 8-hidroxiquinoleína (oxina) ha sido ampliamente estudiada como reactivo de Nb. Asimismo se ha

descrito la extracción de Nb con 5-7 dicloro- hidroxiquinoleina (49), 5-7 dibromo-8-hidroxiquinoleina (50) y otros derivados dihalogenados de la oxina (51)

La oxina con el Nb origina un precipitado amarillo, que ha sido obtenido en presencia de oxalato o tartrato en diferentes intervalos de pH según distintos autores. La relación molar reactivo/niobio en el quelato es de 1 a 3 (51-52) y permite la determinación gravimétrica del metal. De hecho ha sido empleada con dicho objeto por numerosos autores (52).

La extracción de Nb mediante una solución de oxina en 3-metil-butanol, de pH 6 a 9, en presencia de citrato o tartrato, ofrece la posibilidad de separar Nb de Ta, el cual permanece en solución (49).

La coloración amarilla del extracto de oxinato de niobio en Cl_3CH ofrece la posibilidad de una determinación espectrofotométrica de Nb, bien añadiendo el reactivo a la fase acuosa para formar el precipitado que luego se extrae en cloroformo (53) o bien utilizando directamente una disolución del reactivo en cloroformo que es el método usual (51 a 54).

La 8-hidroxiquinoleina ha sido aplicada a la precipitación de Nb y Ta en columbita, en aleaciones refractarias valorando bromatométricamente el exceso de reactivo (55), a la separación extractiva de Niobio y Tántalo (49), a la determinación fotométrica de mezclas de Uranio-Niobio (56), etc.

Ácidos Poliamincarboxílicos.-

Muchos reactivos del tipo poliamincarboxílico, bien conocidos como formadores de quelatos, y ciertos colorantes conteniendo grupos iminodiacetato forman quelatos con Nb.

Entre los del primer tipo de mayor interés podemos citar el ácido etilendiaminotetracético (EDTA) (29), ácido nitrilotriacético (NITA) y 1-2 diamino ciclohexano tetracético (DCYTA) (58).

Entre los colorantes con grupos iminodiacetato, forman complejos con Nb de importancia analítica los dos derivados de la sulfonftaleína comunmente denominados Naranja de Xilenol y Azul de Metiltimol.

También se han utilizado resinas quelantes de intercambio iónico para Nb conteniendo grupos iminodiacetato.

Azoderivados.-

Muchos investigadores han mostrado gran interés en el estudio de los azoderivados como reactivos analíticos. Esto se debe a la gran variedad de azoderivados disponibles para los analistas y también a la facilidad de síntesis de nuevos compuestos mediante métodos bien conocidos. Otros factores igualmente importantes son sus valiosas propiedades analíticas: reacciones coloreadas muy sensibles, buena solubilidad, estabilidad, condiciones ampliamente favorables

para determinados elementos a valores de pH bajos, y, además, una gran selectividad.

Durante los últimos años se han sintetizado nuevos reactivos "azo", que han resultado especialmente valiosos para los elementos de las tierras raras y para los actínidos. Para el Nb se han estudiado una serie de estos compuestos por sus especiales características analíticas anteriormente expuestas. En conjunto, es un grupo de reactivos ya descrito con anterioridad para otros elementos, aunque ciertos compuestos nuevos son también de utilidad.

Siendo el estudio de los complejos de Nb con diversos azoderivados el objeto del presente trabajo, las características analíticas de estos reactivos respecto del Nb se tratarán con mayor extensión en el capítulo siguiente.

e.- Quelatos de Nb con Nitrógeno como único átomo donador.

En este grupo se debe mencionar el compuesto de niobio obtenido con la 2-2' bipyridina en medio no acuoso, así como también complejos, probablemente ternarios, de niobio con pirocatecol y 2-3' bipyridina como ligandos. Estos últimos han sido investigados por Asamov y colaboradores (59), los cuales concluyeron que en intervalo de pH 2,8 y 3,2 el complejo Nb-

pirocatecol-2-3`bipiridina se combinaría en una relación molar 1:1:2 extraíble en cloroformo y con un máximo de absorción a 350 nm.

Estos complejos ternarios han sido utilizados para la determinación fotométrica de Nb entre 10 y 74 microgramos con un error relativo del 6%. La formación de estos complejos es cuestionable, sin embargo, debido a la poca probabilidad de que el Nb forme un anillo quelante con los N de la 2-3`bipiridina y además porque el complejo ternario presenta el mismo máximo de absorción que el complejo binario Nb-pirocatecol. Es más probable que el ión 2-3`bipiridinio formado en medio ácido, neutralice a la especie aniónica del quelato Nb-pirocatecol lo que haría al compuesto resultante, de tipo salino, extraíble en disolventes polares.

B. PARTE EXPERIMENTAL

B.I. MEDIOS, METODOLOGIA GENERAL Y TECNICAS

EXPERIMENTALES UTILIZADAS.

I.1.- APARATOS Y MATERIAL.

- Espectrofotómetro registrador de doble haz "Beckman" Modelo DK-2A para registro automático de los espectros.
- Espectrofotómetro Beckman D.U., modelo 2400.
- Espectrofotómetro Unicam, modelo S.P. 600.
- Cubetas espectrofotométricas de cuarzo de 1 cm. de espesor.
- pHmetro 29, "Radiometer", con electrodo combinado de vidrio calomelanos saturado, modelo Metrohm Ux-120.
- Agitadores magnéticos "Metrohm".
- Placas de gotas de porcelana blanca "Stadt Berlin"
- Columnas de vidrio "Pyrex" de un cuerpo de 1. 10 cm, rellenas con resinas de intercambio catiónico Amberlita I.R. 120.
- Papel de filtro Watman 42, sin cenizas (se utilizó para el filtrado de las disoluciones provenientes del ataque de los aceros(118) operación previa a la calcinación del residuo obtenido para su poste-

rior fusión con $S_2O_7K_2$ y puesta en disolución del fundido por lixiviación con disolución de ácido tartárico.

- El material volumétrico utilizado; matraces aforados, pipetas, vasos de precipitados.. etc., fué siempre de calidad contrastada (Afora y Brand).

I.2. REACTIVOS.

- Disolución patrón de Nb(V) de 100 ppm, (obtenida mediante fusión de 0,1431 gr. de Nb_2O_5 con 3,5 gr. de $S_2O_7K_2$ en crisol de platino. El fundido se lixivia con 100 ml. de ácido tartárico al 20% a ebullición hasta disolución total del mismo. Tras dejar enfriar, se afora a 1 l. con agua bidestilada).
- Arsenazo I (Schuchart y E. Iodak)
- p- Arsonofenilazocromotrópico y Paladiazó III (sintetizado en el Departamento de Química Analítica de la Universidad Complutense de Madrid) (60-61-62).
- Cromotropo II. B. (B.D.H)
- Cromotropo F.4.B. (B.D.H.)
- Spands (H. Williams)
- Clorofosfonazo III (Fluka)
- Snazox (J.T.Baker)
- Antipirilazo III (Fluka)

- Naftilazoxina (Sigma) disuelta en dimetil formamida.
- La preparación de disoluciones de cationes se llevó a cabo a partir de sales, óxidos ó metales puros de calidad R.A. de diversa procedencia ("Merck", "Carlo Erba", etc.)
- Resina catiónica Amberlita "I.R. 120"
- Reactivos inorgánicos y orgánicos de calidad R.A. de distintas marcas, empleados para la preparación de soluciones de control de fuerza iónica y diversos tampones (ClO_4Na , ClO_4H , NaOH , cloroacético, urotropina, biftalato, PO_4HK_2 , glicocola..etc.)
- Acidos de distinta naturaleza: clorhídrico, nítrico, sulfúrico, fosfórico, fluorhídrico, tartárico, ascórbico,... etc., todos ellos de calidad R.A.
- Disolventes orgánicos (acetona, etanol, dimetilformamida).. de calidad R.A.
- Agentes tensoactivos tales como; bromuro de piridilcetil-amonio, bromuro de trimetil-cetil-amonio, N-N`Difenilguanidina, agar-agar, goma arábica, alcohol-polivinílico...
- Distintos agentes complejantes y reductores: trietanolamina, clorhidrato de hidroxilamina, ácido picolínico... etc.

I.3. METODOLOGIA GENERAL Y TECNICAS EXPERIMENTALES

UTILIZADAS

3.1.- ENSAYOS PREVIOS A LA GOTA.-

Para el estudio preliminar de la reaccionabilidad analítica de los reactivos utilizados con el Nb, se ha utilizado la técnica de reacciones a la gota, empleando placa de gotas de porcelana blanca esmaltada. En todos los casos se ha llevado a cabo una comparación visual de una muestra blanco de reactivo y otra de disolución problema, con el fin de precisar netamente si se produce o no reacción química coloreada. En general, solamente se han considerado interesantes a efectos prácticos las reacciones que transcurren rápidamente (reacciones instantáneas) y que dan lugar a una variación del color suficientemente contrastada, comparativamente con la coloración del reactivo empleado.

Como criterio de reacción positiva se ha adoptado en cada saco la comparación visual de las coloraciones de un sistema problema, frente a un sistema blanco de referencia preparado de la siguiente forma.

- a.- En dos oquedades contiguas de una placa de gotas se añaden 0,2 ml de la disolución que fija el medio de reacción.
- b.- Se añade sobre cada oquedad 0,05 ml. (una gota)

del reactivo en estudio (solución acuosa al 0,1%) homogeneizando seguidamente.

- c.- Sobre una de las oquedades se añade entonces una gota de la disolución patrón de Nb, homogeneizando seguidamente.
- d.- Se compara entonces el color propio de la disolución contenida en la oquedad del problema, con el que corresponde a la oquedad blanco (en la que no se ha realizado adición de Nb(V)) concluyendo, según se produzca o no cambios de color, si se produce reacción. Como criterios de reaccionabilidad se han considerado: reacción instantánea, si el cambio de color o de tonalidad se produce en el mismo momento de añadir la solución de catión y reacción diferida, si el cambio de tonalidad se produce al cabo de un tiempo considerable.

3.2.- ESTUDIOS ESPECTROFOTOMETRICOS.-

2.1. Espectrofotometría visible.

Como es sabido, la espectrofotometría de absorción visible se basa en la absorción por las moléculas de un fotón de energía, produciéndose, por consiguiente, el correspondiente estado excitado de las mismas. La energía radiante captada, origina cambios

en la energía electrónica de sus orbitales moleculares, así como en la de los niveles vibracionales y rotacionales.

Los electrones que se excitan son los llamados de valencia, en general electrones deslocalizados, fácilmente excitables, como son los de dobles enlaces ó de anillos aromáticos.

En la espectrofotometría visible se mide por lo tanto la absorción de energía radiante que sufre un rayo luminoso al atravesar una disolución.

La relación entre la intensidad de la luz incidente y transmitida fueron investigadas por Lambert-Bouguer en función del espesor del medio que atraviesa la luz y por Beer con respecto a la concentración de la especie coloreada presente en la disolución; la combinación de ambas leyes da como resultado la siguiente expresión:

$$-\log I/I_0 = \epsilon lc, \text{ o bien } \text{Abs.} = \epsilon lc.$$

I = Intensidad de la luz transmitida.

I_0 = Intensidad de la luz incidente.

l = Espesor de la célula por la que atraviesa la luz.

(paso óptico)

c = concentración.

$-\log I/I_0$ = Absorbancia.

ϵ = Coeficiente de extinción molar (parámetro constante característico del compuesto coloreado que se determine).

Esta sencilla relación: $Abs = \epsilon lc$ constituye la bien conocida ley de Beer-Lambert que fundamenta la aplicación de la espectrofotometría visible al análisis cuantitativo. Basta realizar una "línea de calibrado" $Abs = f(conc.)$ a partir de soluciones "patrón" en condiciones experimentales bien conocidas y referir a dicha "línea de calibrado" las Absorbancias en las mismas condiciones de soluciones desconocidas para determinar su concentración.

En el presente trabajo se ha empleado la espectrofotometría visible en orden al establecimiento de:

- 1.- Las condiciones óptimas de formación de nuevos complejos coloreados, como son: λ óptima, pH, tiempo de estabilidad, exceso de reactivo, fuerza iónica... etc.
- 2.- La relación estequiométrica metal/ligando (es decir, fórmulas estequiométricas) para los complejos estudiados.
- 3.- Las constantes aparentes condicionales y grados de disociación de los complejos seleccionados.

Los métodos empleados para conseguir los objetivos propuestos en los apartados 2 y 3 son los siguientes: a) método de la relación molar, b) método de las variaciones continuas isomolares, c) método de la relación de pendientes, d) método de las rectas de Asmus. A continuación se describe brevemente el fundamento de cada uno de ellos.

2.2.- Determinación espectrofotométrica de la Estequiometría de los complejos.

Todos los métodos espectrofotométricos utilizados para la determinación de la estequiometría de los complejos, tiene de común la medida de las absorbancias de mezclas complejas de distinta concentración, obtenidas por mezclas de disoluciones apropiadas de catión y de ligando.

El fundamento general de tales métodos es el siguiente: una mezcla de distintas concentraciones de catión-ligando puede estar formada por las especies M , L , ML , ..., ML_n . La absorbancia medida, a una determinada longitud de onda, convenientemente seleccionada, será:

$$\bar{E} = l (\epsilon_M [M] + \epsilon_L [L] + \epsilon_{ML} [ML] + \epsilon_{ML_n} [ML_n])$$

siendo:

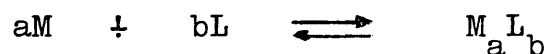
$[]_i$ = concentración de equilibrio de una determinada especie.

l = camino óptico recorrido (longitud de la cubeta igual a 1 cm.)

ϵ_i = Coeficiente de extinción molar de una determinada especie ($\epsilon = E/cl$ mmoles⁻¹ cm²)

\bar{E} = Absorbancia media, debida a las contribuciones de todas las especies coloreadas presentes.

Si en unas condiciones determinadas se forma el complejo:



la absorbancia que corresponde al sistema sera:

$$\bar{E} = l (\epsilon_M [M] + \epsilon_L [L] + \epsilon_{M_aL_b} [M_aL_b])$$

supuesto un espesor de la cubeta de 1 cm.

Si a esta expresión le restamos la absorbancia correspondiente al metal y ligando total puestos, como si no ocurriese reacción (el blanco análogo), y los representamos por C_M y C_L tenemos:

$$\begin{aligned} \bar{E} &= E - \epsilon_M C_M - \epsilon_L C_L = \\ &= l (\epsilon_M [M] + \epsilon_L [L] + \epsilon_{M_aL_b} [M_aL_b] - \epsilon_M C_M - \epsilon_L C_L) \\ &= \epsilon_{M_aL_b} [M_aL_b] - \epsilon_M (C_M - [M]) - \epsilon_L (C_L - [L]) \end{aligned}$$

Teniendo en cuenta que:

$$C_L - [L] = b [M_aL_b]$$

$$C_M - [M] = a [M_aL_b]$$

podemos poner:

$$E = (\epsilon_{M_aL_b} - a \epsilon_M - b \epsilon_L) \cdot [M_aL_b]$$

lo que indica que el incremento de absorbancias obtenido midiendo diversas concentraciones del complejo frente a blancos análogos, es proporcional a la concentración del complejo formado.

2.2.1.- Método de las relaciones molares.

Este método fué propuesto por Joe y col. (63) en 1924 para complejos del tipo M_aL_b . El fundamento del método es el siguiente: Consideremos la reacción



en la que el complejo M_aL_b es coloreado, M y L pueden ser coloreados o no.

En general, para la realización experimental del método, es norma general medir la absorbancia de soluciones en las cuales se va variando la concentración de metal o de ligando (de M o de L) manteniendo fija la del otro componente (L o M respectivamente).

Al representar graficamente las absorbancias medidas en función de la relación (C_L/C_M cuando se mantiene M constante o C_M/C_L cuando es L el que se mantiene constante), se obtiene una recta que cambia, mas o menos bruscamente, de pendiente cuando se alcanza la relación:

$$C_M/C_L = a/b \quad \text{ó} \quad C_L/C_M = b/a$$

es decir, cuando se alcanza la relación molar del complejo (salvo para el caso particular en que se cumple $\epsilon_{ML} = \epsilon_M + \epsilon_L$, por las razones que expon-dremos mas adelante).

Un aumento posterior en $[L]$ (ó en $[M]$) no puede aumentar la absorbancia en la misma medida; por eso la línea creciente pasa a ser horizontal o bien muestra un cambio brusco de pendiente si el componen-te L también absorbe ligeramente a la longitud de on-da de la medida.

En el caso de que el complejo formado tenga una constante aparente de disociación alta, el punto es-tequiométrico que corresponde a la relación M/L ó L/M (según la serie representada) se obtiene por ex-trapolación de las dos ramas rectas de la curva ex-perimental obtenida hasta alcanzar el punto de inter-sección de ambas ramas.

Un estudio teórico del método fué realizado por Marcus (64) el cual demostró matemáticamente que al representar los valores de la absorbancia frente a la relación molar C_M/C_L ó C_L/C_M se obtendrán distin-tas pendientes de las tangentes a la curva, según que la relación molar representada tome valores altos o bajos, comprobando que dichas pendientes correspon-den a los coeficientes de extinción molar del ligan-do o del catión (según se represente C_L/C_M ó C_M/C_L) cuando la relación molar tome valores altos (superio-

res al punto estequiométrico)

Así: Considerando un sistema de complejación sencillo del tipo:



y suponiendo constantes los coeficientes de actividad

$$\beta = [ML_n] / [M] [L]^n \quad (3)$$

Si consideramos constante la concentración del catión igual a C_M y variando la concentración de ligando C_L , la variable independiente será la relación molar del ligando definida por: $X = C_L / C_M$

Al medir la absorbancia de la mezcla, y teniendo en cuenta que debe cumplirse: $\epsilon_{ML_n} - \epsilon_M - \epsilon_L \neq 0$ podemos escribir:

$$\bar{E} = \epsilon_M [M] + \epsilon_L [L] + \epsilon_{ML_n} [ML_n] \quad (4)$$

un balance de masas nos daría:

$$C_M = [M] + [ML_n] \quad (5)$$

$$C_L = [L] + n[ML_n] \quad (6)$$

sustituyendo la $[ML_n]$ formado en (5) y (6) por los valores dados en la ecuación (3), se obtiene:

$$C_M = [M] + \beta [M] [L]^n = [M] (1 + \beta [L]^n) \quad (7)$$

$$C_L = [L] + n\beta[M][L]^n \quad (8)$$

sustituyendo en (8) el valor de $[M]$ dado en (7)

$$C_L = [L] + \frac{n\beta[L]^n C_M}{1 + \beta[L]^n} \quad (9)$$

expresando el valor de \bar{E} por unidad de concentración tenemos $Y = \bar{E}/C_M$, por tanto, dividiendo la ecuación (4) por C_M y sustituyendo $[L]$ en función de $[ML_n]$ según (6) queda:

$$Y = \frac{\bar{E}}{C_M} = \frac{\epsilon_M[M] + \epsilon_L(C_L - n[ML_n]) + \epsilon_{ML_n}[ML_n]}{C_M}$$

expresión en la que si se sustituye C_M por el valor obtenido en (7) y $[ML_n]$ por el valor que resulta de despejar en (3), se tiene:

$$Y = \frac{\epsilon_M[M] + \epsilon_L(C_L - n\beta[M][L]^n) + \epsilon_{ML_n}\beta[M][L]^n}{[M](1 + \beta[L]^n)},$$

operando y reagrupando términos se obtiene:

$$Y = \frac{\epsilon_L C_L}{[M](1 + \beta[L]^n)} + \frac{\epsilon_M[M] + \beta[M][L]^n(\epsilon_{ML_n} - n\epsilon_L)}{[M](1 + \beta[L]^n)}$$

Puesto que $C_L/C_M = X$ (relación molar) y

$$X = \frac{[L]}{C_M} + \frac{n\beta[L]^n}{1 + \beta[L]^n} \quad (10)$$

(dividiendo (6) y (5)) podemos escribir:

$$Y = \xi_L X + \left(\xi_M + (\xi_{ML_n} - n\xi_L) \beta [L]^n \right) \cdot \frac{1}{1 + \beta [L]^n} \quad (11)$$

y en forma simplificada queda

$$Y = \xi_L X + \alpha \quad (12) \quad , \text{ siendo } \alpha \text{ el 2º sumando de}$$

la ecuación (11).

Como anteriormente habíamos expuesto, el método de la relación molar consiste en representar los valores de \bar{E} en función de X y trazar las asíntotas de la curva obtenida. El valor de la relación molar se determina por el punto de corte de éstas.

Veamos matemáticamente cuales son estas asíntotas y la condición del punto de corte para el caso mas sencillo: un complejo ML y por tanto $n=1$:

- Ecuación de la asíntota cuando $X \rightarrow \infty$

$$X = \frac{[L]}{C_M} + \frac{[L]\beta_1}{1 + \beta_1 [L]} \quad \text{y operando}$$

$$X (C_M (1 + \beta_1 [L])) = [L] + \beta_1 [L]^2 + C_M \beta_1 [L]$$

$$\beta_1 [L]^2 + (1 + C_M \beta_1 - X C_M \beta_1) [L] - X C_M = 0$$

$$[L] = \frac{(X C_M \beta_1 - 1 - C_M \beta_1) \pm [(-X C_M \beta_1 + 1 + C_M \beta_1)^2 + 4 \beta_1 C_M X]^{1/2}}{2 \beta_1}$$

$$[L] = \left\{ 1/4 (C_M (1-X) + 1/\beta_1)^2 + C_M X/\beta_1 \right\}^{1/2} - 1/2 C_M (1-X) - 1/2 \beta_1 \quad (13)$$

Por lo tanto cuando $X \rightarrow \infty, [L] \rightarrow \infty$ luego según (11)

$$Y_{asint} = \epsilon_L X + (\epsilon_{ML} - \epsilon_L) \quad (14)$$

$$X \rightarrow \infty$$

- Ecuación de la asíntota cuando $X \rightarrow 0$

$$Y_{asint} = Y_{(X=0)} + \left(\frac{dY}{dX} \right)_{X=0} \cdot X \quad (15)$$

$$X \rightarrow 0$$

Según (13) $X=0 \Rightarrow L=0$, luego

$$Y_{(X=0)} = \epsilon_M \quad (16)$$

$$\text{según: } \frac{dY}{dX} = \epsilon_L + \frac{\partial \alpha}{\partial [L]} \cdot \frac{\partial [L]}{\partial X}$$

siendo

$$\frac{\partial \alpha}{\partial [L]} = \frac{(\epsilon_{ML} - n\epsilon_L)n\beta[L]^{n-1}}{1 + \beta[L]^n} + (\epsilon_M + (\epsilon_{ML} - n\epsilon_L)\beta[L]^n - \frac{n\beta[L]^{n-1}}{(1 + \beta[L]^n)^2}) \quad (17)$$

$$\frac{\partial [L]}{\partial X} = \frac{(1 + \beta[L]^n)^2}{(1 + \beta[L]^n)^2 / c_M + n^2 \beta[L]^{n-1}} \quad (18)$$

Para $n=1$:

$$\frac{dY}{dX} = \epsilon_L + \frac{(\epsilon_{ML} - \epsilon_L - \epsilon_M)\beta_1 c_M}{(1 + \beta_1 [L])^2 + \beta_1 c_M} \quad (19)$$

$$\left(\frac{dY}{dX} \right)_{X=0} = \epsilon_L + \frac{(\epsilon_{ML} - \epsilon_L - \epsilon_M)\beta_1 c_M}{1 + \beta_1 c_M} \quad (20)$$

De (20), (15) y (16)

$$Y_{(asint)}^{X=0} = \xi_M + \left(\xi_L + \frac{(\xi_{ML} - \xi_M) \beta_1 c_M}{1 + \beta_1 c_M} \right) \cdot X \quad (21)$$

Iguando las ecuaciones (14) y (20) y resolviendo (punto de corte):

$$X_{corte} = 1 + \frac{1}{\beta_1 c_M} \quad (22)$$

Así pues el punto de intersección $X=1$, está desplazado positivamente, siendo este desplazamiento despreciable si se cumple:

$$1 \gg \frac{1}{\beta_1 c_M}$$

La posibilidad a su vez de conocer bien el punto de corte asintótico, depende de lo diferente que sean las pendientes. En el caso particular que se cumpla $(\xi_{ML} \approx \xi_M + \xi_L)$ la curva se transforma en una línea $Y = \xi_M + \xi_L X$ y no es observable un cambio brusco.

2.2.2.- Método de Job o de las variaciones continuas.

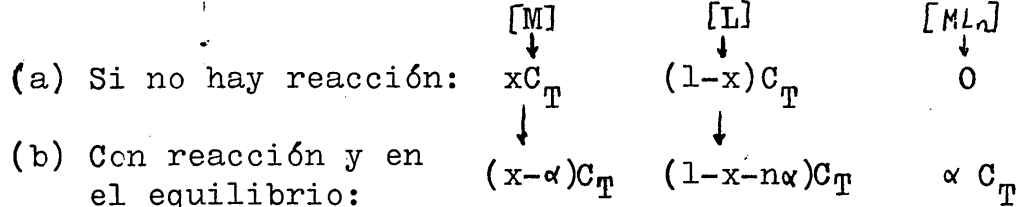
Este método se conoce desde 1910 (65) pero no se aplicó hasta 1928, cuando Job (66) lo propuso para el caso en que el complejo formado fuese del tipo ML y posteriormente Vosburg y Cooper (67) demostraron que el método es aplicable a sistemas en los que la relación molar Metal/Ligando sea diferente de 1.

El fundamento del método de Job se puede recapitular como sigue:

Se preparan mezclas de M y L en varias proporciones de modo que la concentración total, C_T , de los dos componentes permanezca en todas ellas constante. Para cada mezcla se determina alguna propiedad característica del complejo ML_n (en nuestro caso la absorbancia a la longitud de onda característica del mismo) y de ésta se resta la correspondiente cantidad calculada para el caso de que no haya existido reacción (blanco análogo). La representación gráfica del valor resultante (a veces denominado "ordenada de Job", A_j) frente a la fracción molar de un componente, x , mostrará un máximo o un mínimo para un cierto valor de x a partir del cual es fácil deducir la estequiometría del complejo.

Supongamos la reacción (1) y llamemos α al grado de formación del complejo:





y la expresión de la constante en equilibrio sería:

$$\beta = \frac{[ML_n]}{[M] [L]^n} = \frac{\propto C_T}{[(x-\alpha) C_T] [(1-x-n\alpha) C_T]^n} \quad (2)$$

El valor de la "ordenada de Job", A_j , viene dada por:

$$A_j = [\epsilon_M(x-\alpha) C_T + \epsilon_L(1-x-n\alpha) C_T + \epsilon_{ML_n} \propto C_T] - [\epsilon_M x C_T + \epsilon_L(1-x) C_T] = (\epsilon_{ML_n} - \epsilon_M - n\epsilon_L) \propto C_T$$

siendo:

ϵ_M, ϵ_L y ϵ_{ML_n} los coeficientes de extinción molar correspondientes a las especies M, L, y ML_n respectivamente, y suponiendo un paso óptico o longitud del paso de la luz en la cuveta de 1 cm.

Derivando la expresión anterior respecto de x queda:

$$\frac{\partial A_j}{\partial x} = C_T (\epsilon_{ML_n} - \epsilon_M - n\epsilon_L) \left(\frac{\partial \propto}{\partial x} \right) = \text{cte.} \left(\frac{\partial \propto}{\partial x} \right)$$

de cuya expresión se deduce que la posición del extremo en la representación gráfica será tanto mas facil de determinar cuanto mayor sea ϵ_{ML_n} comparado con ϵ_M y ϵ_L .

A partir de la expresión (2) de la constante de estabilidad del complejo tendremos:

$$\propto C_T = \beta [(x-\alpha) C_T] [(1-x-n\alpha) C_T]^n$$

Diferenciando con respecto a x:

$$C_T \left(\frac{\partial \alpha}{\partial x} \right) = \beta C_T^{n+1} \frac{\partial}{\partial x} \left[(x-\alpha)(1-x-n\alpha)^n \right]$$

En el extremo de A_j (Máximo ó Mínimo) $\frac{\partial \alpha}{\partial x} = 0$

Para este punto:

$$(x-\alpha)n(1-x-n\alpha)^{n-1} \cdot \left(-1-n \left(\frac{\partial \alpha}{\partial x} \right) \right) + \left(1-\frac{\partial \alpha}{\partial x} \right) (1-x-n\alpha)^n = 0$$

Operando y considerando que $\frac{\partial \alpha}{\partial x} = 0$ queda:

$$(x-\alpha) n = 1-x-n\alpha.$$

$$n = 1-x/x \quad \text{ó bien} \quad x = 1/1+n$$

Por tanto para los complejos:

- 1:1 (n=1) el extremo ocurrirá para $x=0,5$
 1:2 (n=2) " " " para $x=0,33$
 1:3 (n=3) " " " para $x=0,25$

En la práctica se suelen utilizar concentraciones isomolares en M y L lo que permite cumplir la condición básica $C_T = C_M + C_L = \text{cte.}$ al mezclar (1-x) vol. del metal y x vol. del ligando.

Si el complejo está muy disociado no se obtiene un máximo agudo, sino que es achatado, ya que al no existir en el punto estequiométrico exceso de ligando ni de catión, no se desplazará el equilibrio del sistema (1) totalmente hacia la derecha, obteniéndose por lo tanto una concentración real de complejo menor que la esperada en teoría; en este caso, para calcular la relación $n/n+m$ se trazan las

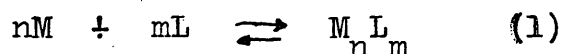
tangentes a los dos tramos rectos de la curva, donde la disociación se ha suprimido al existir exceso de uno de los dos reactivos, siendo el punto de corte de las dos tangentes trazadas el valor de la abcisa que nos da la relación metal/ligando.

Este método puede ser válido si se forma más de un complejo, siempre que las longitudes de onda característica de cada uno de ellos sea lo suficientemente diferente.

Una interesante discusión de la aplicación de este método al estudio de la estequiometría de complejos ternarios puede verse en el trabajo de Watkins y Jones (68).

2.2.3.- Método de la Relación de Pendientes.

Este método fué introducido por Harvey y Manning (69) en 1950. Se emplea para complejos del tipo $M_n L_m$. Supongamos de nuevo el equilibrio (1)



La realización práctica del método consiste en medir las absorbancias de dos series de muestras en las que se va variando la concentración de M ó de L, manteniendo cte. la de L ó la de M respectivamente, asegurándose que la concentración existente de la especie que se mantiene constante se encuentra en cantidad suficiente para complejar todo el ligando ó catión, según la serie de que se trate, y en un exceso conveniente para asegurar que se alcanza el equilibrio y se cumple la ley de Beer para ambas series.

Las absorbancias medidas se representan frente a C_L ó C_M (según sea la especie que varía su concentración) obteniéndose dos rectas de cuyas pendientes se deduce m y n , puesto que la concentración del complejo formado será proporcional a la concentración del compuesto variable según:

$$[M_n L_m] = C_M / n \quad (\text{cuando varía } M)$$

$$[M_n L_m] = C_L / m \quad (\text{cuando varía } L)$$

Por otra parte sabemos que:

$$\text{Abs.} = \epsilon l [M_n L_m], \text{ y si } l=1\text{cm. resulta que}$$

$[M_n L_m] = \text{Abs.} / \epsilon$. Sustituyendo este valor en las expresiones anteriores se obtiene:

$$\frac{\text{Abs.}}{\epsilon} = \frac{C_M}{n} = \frac{C_L}{m} \quad \text{es decir, la Absorbancia es di-}$$

rectamente proporcional a la concentración total C_M y C_L , y las pendientes de las rectas obtenidas serán:

$$P_1 = \frac{\epsilon}{n} \quad \text{y} \quad P_2 = \frac{\epsilon}{m} \quad \frac{P_1}{P_2} = \frac{m}{n}$$

Por lo tanto, del valor de la relación entre las pendientes de las dos rectas experimentales obtenidas para las dos series de medidas, se obtiene la fórmula empírica del complejo.

El método de la relación de pendientes presenta la ventaja sobre los anteriores de que incluso en el caso de que el complejo esté muy disociado, como las medidas de las absorbancias se realizan en un exceso de catión o de reactivo, se

suprime prácticamente la disociación del complejo. Sin embargo, está limitado a la formación de una sola especie, ya que si se trata de un sistema que pueda formar más de un complejo, las disoluciones en exceso de M favorecerán la formación de una especie mientras que las de exceso de L lo harán sobre otra especie, por lo que en las dos series no se mide la absorbancia de la misma especie.

2.2.4.- Método Diferencial.

Este método está indicado para aquellos casos en que bien el ligando libre o el metal son coloreados y absorben a la longitud de onda característica del complejo, pudiendo solo ser aplicado a sistemas en que se forme un único complejo.

Si consideramos que la especie coloreada es el ligando (caso más frecuente), la realización práctica del mismo se efectúa preparando dos muestras, una en exceso de ligando y otra en exceso de catión, llevando a cabo a continuación un barrido del valor de la absorbancia en función de la longitud de onda. En el caso de la muestra preparada en exceso de ligando las medidas de absorbancia se efectúan frente a blancos espectrofotométricos con la concentración del ligando libre que quedaría sin complejar en la solución calculada suponiendo distintas estequiometrías del complejo. Si solo existe una sola especie compleja (tanto si se trabaja en exceso de metal como de ligando) la forma del espectro obtenida mediante ambos procedimientos así como el coeficiente de extinción molar de la especie absorbente de la radiación coincidirán en aquel caso en que la disolución del ligando

libre, utilizada como blanco espectrofotométrico, calculada supuesta una estequiometría, coincida con la estequiometría real del complejo.

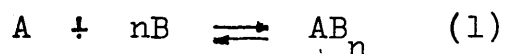
Si ninguna de las dos especies, ligando o catión son coloreadas, o bien no absorben a la longitud de onda característica del sistema complejo, el único dato que el método nos suministraría sería la existencia de una o varias especies complejas, según que la forma de ambos espectros (en exceso de metal y en exceso de ligando) coincidan o no.

2.2.5.- Método de las rectas de Asmus.

En 1960 Asmus (70) propuso el método de las rectas para complejos del tipo AB_n .

Cuando el método de la "relación molar" falla ostensiblemente en su forma primitiva como en el caso de los complejos débiles ó fuertemente disociados, es posible deducir con claridad la composición del complejo o compuesto utilizando practicamente la misma técnica experimental de trabajo, pero a partir de la curva $Abs. = F(v)$, donde "v" = volumen variable añadido de una solución de ligando B a una cantidad fija de otra disolución del catión A.

Para un sistema complejo sencillo tal como:



Supongamos dos soluciones dadas de los componentes A y B cuyas concentraciones sean a_0 y b_0 respectivamente. En

una serie de matraces aforados de volumen total V, se introducen en cada uno de ellos el mismo volumen "V₀" de la solución base de A (de concentración a₀) y volúmenes crecientes "v" de la solución base de B, llevándose el volumen final hasta el enrase (V) con solución tampon , agua, etc.

Se mide el módulo de extinción ($m = \text{Abs.}/l = E / l = \epsilon \cdot [AB_n]$ del compuesto o complejos formado para una longitud de onda característica del mismo. La constante de inestabilidad, K_c, del complejo formado vendrá dada por la expresión:

$$K_c = \frac{[A] [B]^n}{[AB_n]} \quad (2)$$

significando los corchetes, como es habitual, las concentraciones en el equilibrio.

Sean:

$$a = a_0 \frac{V_0}{V} \quad \text{y} \quad b = b_0 \frac{V_0}{V} \quad (3)$$

las concentraciones de A y B correspondientes tras el enrase final. Entonces es válido para el equilibrio:

$$[A] = a - [AB_n] \quad (4)$$

$$[B] = b - n[AB_n] = b - n(a - [A]) \quad (5)$$

Por otra parte ocurre que:

$$m = \epsilon [AB_n] \quad \delta \quad [AB_n] = m/\epsilon = E/\epsilon l \quad (6)$$

siendo ϵ el coeficiente de extinción molar del complejo AB_n a su longitud de onda característica, y "l" el espesor de la cubeta.

Sustituyendo (4) y (6) en la ecuación (2) :

$$\frac{\left(a - \frac{m}{\epsilon}\right) [B]^n}{m/\epsilon} = K_c, \text{ luego}$$

$$a [B]^n - \frac{m}{\epsilon} [B]^n = \frac{m}{\epsilon} K_c$$

$$m (K_c + [B]^n) = \epsilon a [B]^n, \text{ y nos queda:}$$

$$m = \frac{\epsilon a [B]^n}{K_c + [B]^n} = \frac{\epsilon a}{1 + \frac{K_c}{[B]^n}}$$

Sustituyendo $[B]$ por su valor de (5), se obtiene:

$$m = \frac{\epsilon a \left\{ b - n(a - [A]) \right\}^n}{K_c + \left[b - n(a - [A]) \right]^n}$$

o bien:

$$m = \frac{a \epsilon}{1 + \frac{K_c}{\left[b - n(a - [A]) \right]^n}}$$

Si el valor del paréntesis: $a - [A]$ es muy pequeño; o

sea, $[A] \approx a$ ó lo que es lo mismo $[AB_n] \approx 0$, la expresión anterior se simplifica a :

$$m = \frac{a \epsilon b^n}{K_c + b^n} = \frac{a \epsilon}{1 + \frac{K_c}{b^n}}$$

y sustituyendo a y b por sus valores de (3)

$$m = \frac{\frac{a_o v_o \epsilon b_o^n v^n}{v^{n+1}}}{K_c + \frac{b_o^n v^n}{v^n}} = \frac{\frac{a_o v_o \epsilon}{v}}{1 + \frac{K_c v^n}{b_o^n v^n}}$$

Si denominamos C y D a los valores constantes:

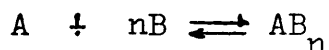
$$C = \frac{a_o v_o \epsilon}{v} \quad \text{y} \quad D = \frac{b_o^n}{v^n}$$

la ecuación anterior adquiere la expresión:

$$m = \frac{C D v^n}{K_c + D v^n} = \frac{C}{1 + \frac{K_c}{D} \frac{1}{v^n}} \quad (7)$$

Esta ecuación (7) describe la variación del módulo de extinción, m, en función del volumen "v" creciente de la solución base añadida. Ha sido deducida bajo el supuesto o condición de que $a - [A]$ es muy pequeño; es decir, $a \approx [A]$ o bien $[AB_n] \approx 0$. Esta condición se cumple (independientemente del valor de K_c) siempre que nos encontremos en la zona de valores pequeños de "v". Por lo tanto, en la práctica la ecua-

ción (7) describe el "módulo de extinción" en una zona tanto mayor de "v" cuanto mas a la izquierda está desplazado el equilibrio de la reacción:



o sea, cuanto más disociado se encuentre el complejo formado.

Si representamos los valores experimentales obtenidos de "m" en función de "v" se obtiene un grupo de curvas.

La ecuación (7) se puede transformar como sigue:

$$C \frac{1}{m} = \frac{K}{D} \frac{1}{v^n} + 1$$

despejando $1/v^n$, queda:

$$\frac{1}{v^n} = \frac{C D}{K_c} \frac{1}{m} - \frac{D}{K_c} \quad (8)$$

expresión que nos sugiere una ecuación del tipo:

$$Y = Mx - N$$

Por lo tanto, si representamos las potencias recíprocas de "v" ($Y = 1/v^n$) en función de los valores recíprocos del módulo de extinción ($1/m$) la ecuación (8) será una recta siempre y cuando la potencia "n" (o valor de "n") sea idéntica al coeficiente que aparece en la reacción $A + nB \rightleftharpoons AB_n$, supuesto en el que hemos basado todo nuestro cálculo anterior.

Como se desprende de todo lo expuesto el método de las rectas es especialmente adecuado para determinaciones de com-

posición de complejos débiles, ya que en este caso se dan las premisas establecidas.

Si K_c es muy grande, es decir, si el complejo está fuertemente disociado, el denominador de la ecuación (7) será:

$$\frac{K_c}{D} \frac{1}{v^n} \gg 1$$

y entonces (7) toma la forma:

$$m = C \frac{D}{K_c} v^n$$

$$\text{o bien} \quad \log m = \log \frac{C D}{K_c} + n \log v$$

Representando, en este caso, en un doble papel logarítmico "m" frente a "v" se obtiene una recta cuya pendiente nos da el valor de "n". Este caso corresponde al método de Edmons y Birnbaum (71).

Para la determinación de composiciones por el "método de las rectas" no se utilizaron todos los valores medidos: las medidas cercanas a la saturación no pueden utilizarse puesto que las premisas puestas en el cálculo no se dan. Igualmente los valores al principio de la curva no son fiables debido a que el error de medida (absorbancias muy bajas) experimental incide especialmente sobre estos valores pequeños.

CONVIENE RESALTAR ESPECIALMENTE que : para la determinación de composición de complejos por el "método de las rectas" no interviene la concentración real, o sea, no es

necesario conocer las concentraciones de las soluciones mezcladas.

Como es sabido en el método de Job las concentraciones deben conocerse con exactitud y por tanto debe trabajarse con compuestos puros.

El método de las rectas da el valor exacto de la composición del complejo también en el caso de preparados higroscópicos o impuros, excepto en el caso de que tales impurezas no sean inertes y ellas mismas formen complejo.

Si se conocen las concentraciones de los volúmenes mezclados el "método de las rectas" proporciona también de forma sencilla la K_c de los complejos formados: como se desprende de (8) la recta $1/V^n = f(1/m)$ corta al eje de ordenadas en $-(b_0/V)^n \cdot 1/K_c$, y por tanto a partir de la ordenada en el origen se puede calcular finalmente la K_c .

B.II. INVESTIGACION PRELIMINAR DE NUEVAS REACCIONES DEL
NIOBIO CON COLORANTES ORGANICOS AZOICOS DERIVADOS
DE LA 8-HIDROXIQUINOLEINA Y DEL ACIDO CROMOTROPICO.

II.1. INTRODUCCION A LOS AZODERIVADOS COMO REACTIVOS FOTOMETRICOS DE NIOBIO.

En general los colorantes orgánicos de tipo "azo" muestran poca selectividad en sus reacciones con los cationes. Sin embargo, relativamente pocos metales forman complejos de tipo quelato en medios de acidez fuerte.

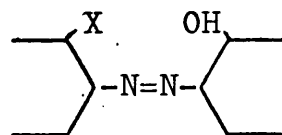
El hecho de que el Nb (al igual que el Ta) se halle incluido dentro de ese pequeño grupo (capaz de formar complejos con dichos reactivos, en acidez relativamente fuerte) asegura ya una cierta selectividad. Esto, junto con la gran sensibilidad de estas reacciones coloreadas explica el interés que ha despertado la investigación de los azoderivados como reactivos absorciométricos de niobio, y con ello el gran número de trabajos aparecidos en los últimos años sobre el tema.

A continuación haremos una breve revisión de los azocompuestos que se han descrito como reactivos fotométricos de Nb.

a.- Azoderivados con sustituyentes en O,O'-

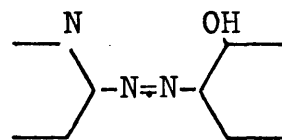
Los reactivos más interesantes para el niobio son los azoderivados que contienen dos grupos coordinantes en posi-

ción "orto" respecto del grupo "azo"; uno de estos grupos normalmente es hidroxilo:



x= AsO_3H_2 , COOH , OH .

(Arsenazo I, Lumogalión, etc.)



(Piridilazoresorcinol y otros azo-derivados de piridina)

Son posibles reacciones coloreadas del niobio con otros sustituyentes en X y otros radicales a la izquierda del grupo azo (componentes diazo); pero no se observa reacción coloreada con Nb en ausencia de un grupo hidroxilo. En general, la naturaleza del reactivo "azo" determina si la reacción coloreada es positiva o negativa, y la naturaleza del componente "diazo", si el reactivo es útil analíticamente.

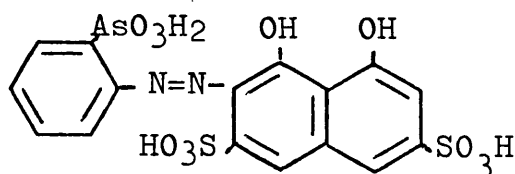
La naturaleza de la reacción no se conoce bien, pero el color se debe probablemente a la formación de complejos quelatos del reactivo con iones niobio parcialmente hidrolizados. Durante la formación del complejo, se observan generalmente colores intensos; desde el amarillo y rojo (reactivo) hasta el carmesí, violeta y azul oscuro. Un cambio de color definido que se observa visualmente con solución de reactivo 10^{-5} M. durante la adición de cantidades iguales de niobio, indica que la reacción tiene cierto interés práctico. El cambio de color observado en soluciones más concentradas de muchos azoderivados al añadir sales de niobio, se debe frecuentemente a efectos secundarios, como se-

paración de precipitados, etc. Tales reacciones tienen menos interés práctico.

- Arsenazo I.-

Este conocido reactivo, usado previamente con éxito para determinar muchos elementos, se ha usado también para la determinación fotométrica de Niobio (72-73). La reacción es de pequeño contraste (cambio del rojo al rojo-violeta), y tiene lugar a pH 2, con una sensibilidad de 5 $\mu\text{g.}/\text{ml}$.

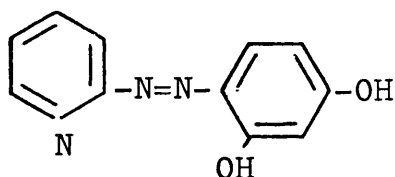
La presencia del grupo O-arsono-O'-oxiazo, de aplicación general para muchos elementos, y de baja acidez, produce una reacción poco específica para la determinación del niobio.



Arsenazo I

Se ha hecho una revisión de las propiedades analíticas y de la especificidad de otros reactivos conocidos conteniendo el mismo grupo funcional (74). Dicho estudio demuestra que, aunque se observan en ciertos casos reacciones coloreadas con el niobio, estos reactivos no presentan suficiente contraste y, por tanto, tienen poco interés analítico.

Otros reactivos, relativamente recientes, que muestran un potencial analítico creciente como reactivos fotométricos son los azoderivados de la piridina. Merece citarse una reciente revisión, en la que se describen métodos para la determinación complexométrica y fotométrica de unos treinta elementos con el PAR y otros reactivos de este grupo (75).



2-(2 piridilazo)-resorcinol

El PAR es un reactivo muy sensible para la determinación espectrofotométrica del Nb: el coeficiente de extinción molar varía de 25.000 a 35.000 dependiendo de las condiciones experimentales (76-77). Aparece una reacción coloreada con la presencia en la solución de un tercer componente: ácidos tartárico, oxálico, EDTA, peróxido de hidrógeno etc. El Nb reacciona con el PAR formando con estos reactivos complejos de esfera de coordinación mezclada de modo que la reacción coloreada se debe a la formación de los correspondientes complejos ternarios (78).

Estos mismos complejantes en varias combinaciones se usan como sustancias enmascarantes, lo que, en combinación con la posible extracción del complejo coloreado, ofrece un método selectivo para determinar el Nb con el PAR. El

Nb forma con el PAR dos series de complejos. A pH 5,8-6,5 se forma un complejo con un máximo de absorción a 555nm. y $\epsilon = 31.200$; en medio sulfúrico 0,1-0,2 N. el complejo tiene $\lambda_{\text{máx}} = 530$ nm. y menor sensibilidad ($\epsilon = 16.500$). El reactivo PAN con un grupo funcional similar, 1-(2-piridilazo)-2-naftol, también da con el Nb una reacción coloreada menos sensible a pH=6.

b.- Reactivos que contienen grupos dihidroxiazo en O-O'.

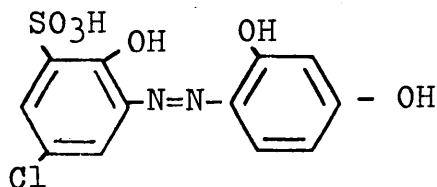
Los mono-y poli-azoderivados que contienen grupos dioxiazo en O-O' se usan ampliamente en química analítica para la determinación fotométrica o la extracción de varios elementos. Como reactivos, los que mas se emplean son los monoazocompuestos, los productos de acoplamiento "azo" de aminas aromáticas diazotadas con varios componentes azo, principalmente naftol- y ácidos aminonaftol- sulfónicos; ácido - H, ácido cromotrópico, Chicago C.C, y ácidos-Y, sal-R, y también β -naftol, resorcinol y muchos otros compuestos capaces de acoplamiento "azo".

El grupo funcional O-O' dihidroxiazo es casi universal; es característico para el zirconio, aluminio, magnesio, escandio, molibdeno, cinc , calcio, cadmio, etc. Sin embargo, debido a que en esta agrupación no están incorporados otros grupos coordinantes con excepción del hidróxido, las condiciones (pH) en las que se observan reacciones coloreadas con los elementos coinciden con el pH de su hidrólisis. Por lo tanto, en el caso de los elementos que se hidrolizan facilmente (Nb, Zr, etc) es posible conseguir especificidad suficientemente elevada variando la acidez

del medio.

- Lumogallion.-

De los reactivos de este grupo debemos considerar en primer lugar el lumogallion (79).

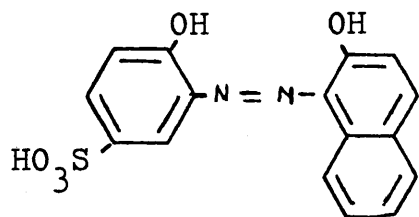


Este reactivo, propuesto para la determinación luminiscente del galio, tiene especial interés para el niobio, con el cual, en medio suficientemente ácido forma un compuesto intensamente coloreado y estable, con un coeficiente de extinción molar de 16.800. El complejo se forma por calefacción en solución de ácido tartárico, 0,5-2 N., en sulfúrico o clorhídrico, y es estable durante más de una hora. Los ácidos tartárico y cítrico no interfieren con la reacción, pero sustancias fuertemente complejantes como EDTA o ácido oxálico, solamente pueden existir en la disolución en cantidades limitadas.

El complejo de niobio con lumogallión puede extraerse desde ácido sulfúrico en un intervalo de concentración de 0,1 a 6 N., utilizando disolventes polares. La determinación fotométrica después de la extracción aumenta sensiblemente la sensibilidad del método.

- Violeta-Cromo Antraceno.-

Este reactivo puede usarse con una acidez elevada, 0,1-1,5 M. HCl, pero la sensibilidad de la reacción es baja ($\epsilon = 8.000$).



Violeta Cromo
Antraceno.

Tanto el reactivo como el complejo de niobio no son demasiado solubles en agua, lo que lleva consigo dificultades de operación en la práctica del análisis.

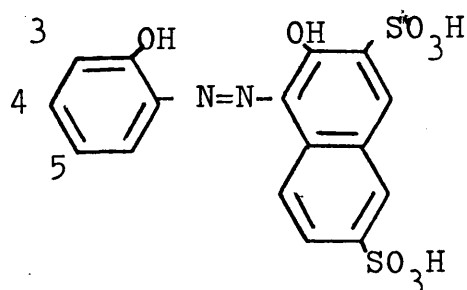
Los complejos de niobio de estructura similar basados en el β -naftol tienen las mismas propiedades y características espectrofotométricas.

c.- Reactivos basados en la sal-R conteniendo el grupo O-O'

Dioxiazo.

En contraste con el reactivo Violeta-Cromo Antraceno arriba comentado, aquellos que contienen dos grupos de ácido sulfónico en el núcleo de naftaleno poseen mayor solubilidad y mejores características espectrofotométricas (81).

Ejemplos de este tipo de reactivos son los siguientes:



3,5- di NO₂- picramina R
 3-NO₂-5-SO₃H nitrosulfofenol R
 3-SO₃H 5-Cl-sulfoclorofenol R
 3-Cl,5-NO₂- Cloronitrofenol R
 etc.

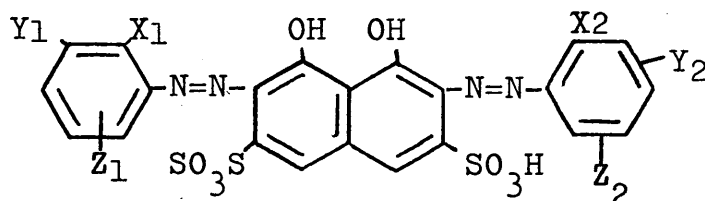
La determinación de niobio se lleva a cabo en ácido clorhídrico 1-3 M, en medio acuoso, agua-acetona o agua-alcohol. La sensibilidad es buena ($\epsilon=10.000-15.000$). Las reacciones son selectivas, siendo las mayores interferencias circonio, oxalato y fluoruros en grandes cantidades.

Los complejos de niobio formados con los reactivos señalados anteriormente pueden ser extraídos con alcoholes superiores que sustituyen al agua de hidratación en los complejos. Para neutralizar la carga negativa en el complejo se deben añadir sales de cationes orgánicos pesados, como por ejemplo, difenilguanidina $(C_6H_5NH)_2 CNH_2^+$

Estos cationes orgánicos de gran peso molecular no son necesarios en medios ácidos fuertes donde la disociación del reactivo es pequeña (82). La extracción tiene lugar sin disminuir el color de tal modo que puede medirse directamente la absorbancia en la fase orgánica, sin re-extracción del Nb a la fase acuosa. Con reactivos de este tipo es preferible la variante de la extracción a la espectrofotometría directa.

d.- Colorantes-Bisazo basados en el ácido cromotrópico.-

Este grupo de reactivos ha encontrado una aplicabilidad analítica creciente. La mayor parte de los trabajos se refieren al Arsenazo III, del que se han desarrollado métodos de determinación para más de veinte elementos. Recientemente se han sintetizado y estudiado un gran número de estructuras análogas al Arsenazo III, 2,7 bisazoderivados del ácido cromotrópico, tanto simétricos como no simétricos, conteniendo varios sustituyentes (74,76,83, 84)



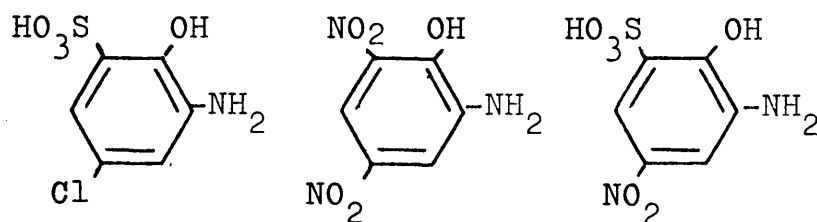
donde X, Y y Z son: H, Cl, Br, NO₂, O-alquilo, N₂-arilo, OH, SO₃H, COOH, AsO₃H₂, PO₃H₂, etc.

Parece ser que estos reactivos, como el Arsenazo III, tienen la posibilidad general de producir con los elementos complejos muy estables, del orden de 2 ó 3 veces la estabilidad de los complejos con los correspondientes monoazoderivados. Las reacciones coloreadas con los elementos generalmente son muy sensibles y tienen lugar en medios fuertemente ácidos. Ciertos reactivos que se han estudiado para el niobio se relacionan en la tabla III.

Un estudio sistemático de los azoderivados basados

en la sal R y en el ácido cromotrópico, ha demostrado que el interés analítico reside, solamente, en aquellos que contienen los sustituyentes diazo más electronegativos: $-\text{NO}_2$, $-\text{Cl}$, $-\text{Br}$, $-\text{SO}_3\text{H}$, etc. La situación del sustituyente ejerce un efecto analítico positivo que se observa cuando se introducen sustituyentes en las posiciones 3,3' y 5,5', mientras que los reactivos que contienen tales sustituyentes en la posición 4,4' no dan normalmente reacciones coloreadas con Nb o las reacciones producen una coloración tan débil que no tienen interés analítico. Esta regla se ve fácilmente en derivados del ácido metanílico (compuestos 8 a 14 en la Tabla III).

Debe hacerse notar que, permaneciendo otras condiciones, el mayor interés analítico lo tienen los reactivos simétricos (del 1 al 5) que contienen, como constituyentes diazo, las aminas:

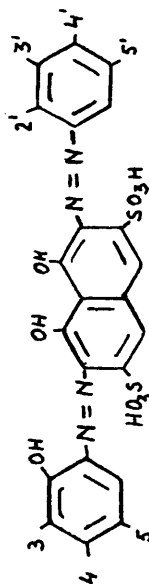


* Nota a la tabla III.

C es simétrico; los reactivos 2,3 y 4 en lugar del segundo núcleo bencénico contienen el radical 1-hidroxí-2-aminonaftaleno-3,8-ácido disulfónico-ácido -amino (AE); los reactivos 8 a 14 contienen ácido metanílico (M) como un segundo sustituyente diazo

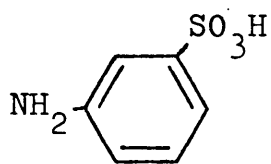
TABLA III

Reacciones coloreadas de Nb con bis-azoderivados del ácido cromotrópico.

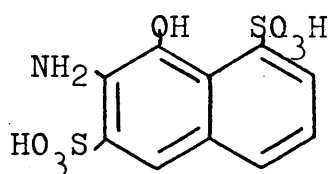


Secuencia	Sustituyentes	Nombre	(nm)	Sensit ug
1	2'-OH, 3,3'-diSO ₃ H, 5,5'-diCl	Sulfoclorofenol C	65	0,1
2	3-SO ₃ H, 5-Cl, 1"-OH, 3",8-diSO ₃ H	Sulfoclorofenol AE	60	0,3
3	3,5-diNO ₂ , 1"-OH, 3", 8"diSO ₃ H	Picramínico AE	60	0,3
4	3-NO ₂ , 5-SO ₃ H, 1"-OH, 3"8"-diSO ₃ H	Nitrosulfofenol AE	60	0,2
5	2'-OH, 3,3'-diNO ₂ , 5,5'-diSO ₃ H	Nitrosulfofenol C	40	0,2
6	3-SO ₃ H, 5-Cl, 2'-OCH ₃ , 5'-SO ₂ N(CH ₃) ₂		45	0,3
7	5-SO ₃ H, 2'-OH		35	0,6
8	3,5-diNO ₂ , 3'-SO ₃ H	Picramínico M	65	0,2
9	3-SO ₃ H, 5-Cl, 3'-SO ₃ H	Sulfoclorofenol M	55	0,1
10	5-NO ₂ , 3'-SO ₃ H		40	0,3
11	5-Cl, 3'-SO ₃ H		40	0,3
12	5-SO ₃ H, 3'-SO ₃ H		20	0,5
13	3'-SO ₃ H		10	0,8
14	4-NO ₂ , 3'-SO ₃ H		10	0,4

o también los reactivos no simétricos que contienen como segundo constituyente diazo, ácido metanfílico ó ácido ϵ -amino.



metanfílico



ácido ϵ -amino

Debido a la facilidad de síntesis y a la disponibilidad de los compuestos intermedios, a fines prácticos, y entre los reactivos equivalentes (del 1 al 4), se ha empleado principalmente el sulfoclorofenol C, cuyas propiedades y aplicación analítica a la determinación del Nb han sido descritas con detalle (85).

II.2. ESTUDIO PRELIMINAR DE NUEVAS REACCIONES DEL NIOBIO CON DIVERSOS COMPUESTOS AZOICOS.

En vista del interés que despierta el estudio de los azoderivados como reactivos espectrofotométricos de Nb, el tema del presente trabajo consistirá en la búsqueda de nuevas reacciones coloreadas, así como su posible aplicación analítica, por espectrofotometría, entre el Nb y una serie de azoderivados del ácido cromotrópico y de la 8-hidroxiquinoleína (ambos buenos complejantes del Niobio).

Los reactivos estudiados, con sus fórmulas, se incluyen en la tabla IV.

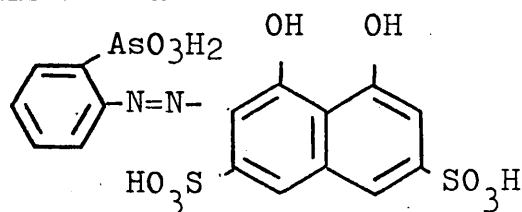
II.2.1. RESULTADOS EXPERIMENTALES.

Método operativo general.-

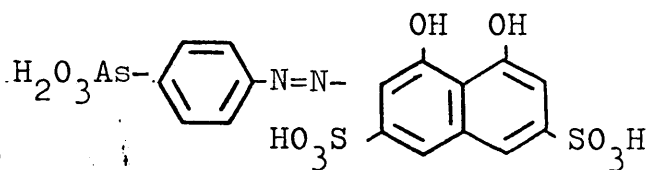
En matraces de 10ml. se adicionan 1 ml. de la solución patrón de Nb(V) ($100\mu\text{g./ml.}$) y 0,5 ml. de cada reactivo, ajustando el pH en cada caso con diferentes soluciones regulares o, alternativamente, se añaden cantidades crecientes de H_2SO_4 , HCl , o HClO_4 para conseguir medios fuertemente ácidos. Se lleva la solución final a 10 ml. con agua bidestilada, (en caso de que el reactivo sea poco soluble en medio acuoso se añaden 2 ó 3 ml. de acetona), esperando de 15 a 20 minutos para permitir el desarrollo del color. Finalmente se mide el espectro de los

TABLA IV

- Monoazoderivados del ácido cromotrópico.

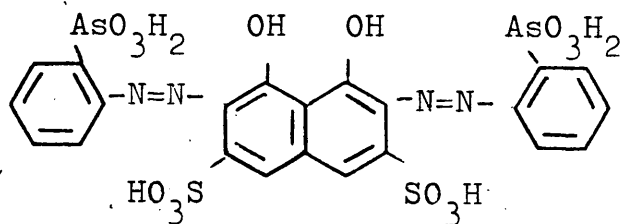


ARSENAZO I

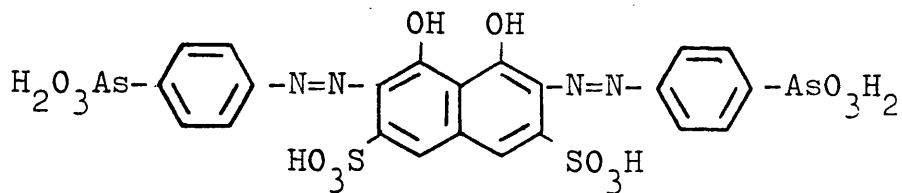


PALADIAZO I

- Diazoderivados del ácido cromotrópico.

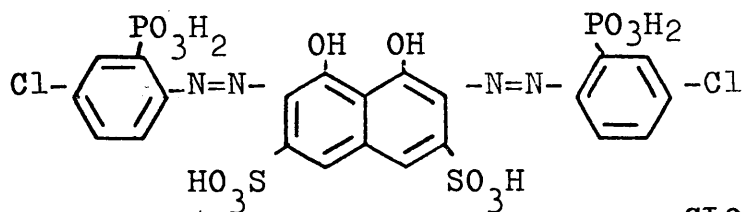


ARSENAZO III

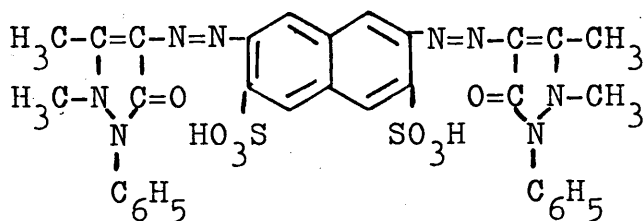


PALADIAZO III

TABLA IV (Continuación)

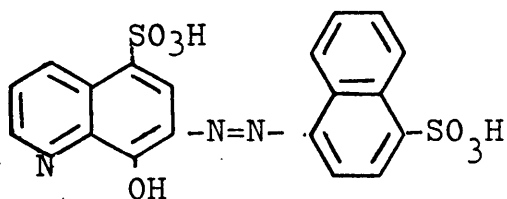


CLOROFOSFONAZO III

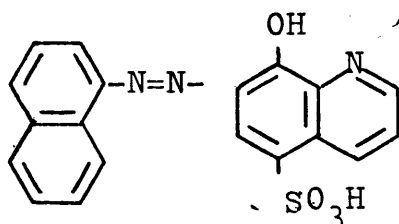


ANTIPIRILAZO III

- Derivados de la 8-hidroxiquinoleína.



SNAZOX



NAFTIL-AZOXINA

posibles complejos frente a blancos de referencia, sin Nb(V), preparados simultáneamente.

En el estudio de posibles complejos mixtos, la adición de un segundo ligando se lleva a cabo tras permitir la formación del correspondiente complejo binario, registrando los espectros después de transcurridos 15 minutos.

A.- Formación de Complejos Binarios.-

Se ensayó la reaccionabilidad del Nb(V) con los reactivos en estudio, cubriendo una zona de pH ácida (pH 1-6) mediante soluciones reguladoras adecuadas y posteriormente en medios de ClH , SO_4H_2 y ClO_4H de acidez creciente, como se especifica en cada caso.

A continuación se exponen los resultados obtenidos para los diferentes azoderivados.

A.1.- Monoazoderivados del ácido cromotrópico.-

ARSENAZO I

La forma de los espectros, registrados frente a agua del complejo y blanco correspondiente son similares, de modo que ambas soluciones absorben fuertemente entre 490-500 nm (λ máx). Sin embargo, se observa un aumento de la absorbancia del "Blanco" respecto al complejo a dicha longitud de onda máxima, en tanto que a longitudes de onda mas largas ($\lambda = 540$ nm) se invierte el orden de absorbancias. Por esta razón en el espectro del complejo frente a blanco aparece un máximo a 580 nm; por en contrario, midiendo la absorbancia del blanco frente al complejo, la longitud de onda máxima se presenta a 495 nm, siendo este método mas sensible que el anterior.

Los ensayos encaminados a establecer la influencia de

la acidez en la formación del complejo demostraron que las condiciones óptimas ocurrían empleando acidez clorhídrica 3,6 M. Por otro lado, la adición de ácido tartárico (hasta una concentración final de un 2%) no inhibe sensiblemente la absorbancia del complejo, frente a su blanco de reactivo, a esta acidez. En estas condiciones, la sensibilidad aproximada, expresada como $\bar{\epsilon}$ aparente, es del orden de $2 \cdot 10^3 \text{ cm}^2 \text{ mmol}^{-1}$.

Estos resultados difieren de los publicados por Kornilova (86) que establece un rango de acidez entre pH 4 y 1 N en ácido mineral, indicando que la adición de ácido tartárico en cantidad superior al doble de la estequiométrica debilita la intensidad del color.

P- ARSONOFENILAZOCROMOTROPICO *

A pH inferior a 1 se produce una coloración rosácea en los matraces que contienen Nb frente al color rojizo del blanco de reactivo. La aparición de color es prácticamente instantánea.

Como se observa en la Tabla V, la acidez óptima para la formación del complejo es 2,4 M en ácido clorhídrico.

* Se denominará, en adelante, PALADIAZO I.

Los estudios espectrofotométricos iniciales se realizaron registrando los espectros de absorción del sistema complejo Nb-Paladiazó I y del reactivo independientemente, barriendo la zona del espectro electromagnético comprendida entre 350 y 700 nm.

Los resultados experimentales obtenidos se presentan en la Fig. 1, donde se muestra que el espectro de absorción del reactivo en medio 2,4 M en ácido clorhídrico, filtrado frente a blanco espectrofotométrico de agua, exhibe un máximo primario de intensidad a 510 nm y dos secundarios a 370 y 620 nm respectivamente (Fig 1-I). La Fig 1-II muestra el espectro de absorción del posible complejo formado por el Nb(V) con Paladiazó I en exceso de catión y filtrado frente a blanco espectrofotométrico de agua; en ella se observa un máximo primario de absorción a 505 nm, otro secundario a 370 nm y un hombro a 650 nm.

El espectro de absorción del complejo en exceso de ligando, filtrado frente a blanco de reactivo análogo, muestra un máximo de intensidad primario a 655 nm y otros dos secundarios a 590 y 410 nm (Fig. 1-III). Sin embargo, en el espectro del blanco de reactivo filtrado frente a complejo aparece un máximo de intensidad a 520 nm (Fig. 1-IV).

La sensibilidad aproximada, expresada como ϵ aparente, en medio clorhídrico 2,4 M y a una longitud de onda de 650 nm es de $3,5 \cdot 10^3 \text{ mmol}^{-1} \text{ cm}^2$.

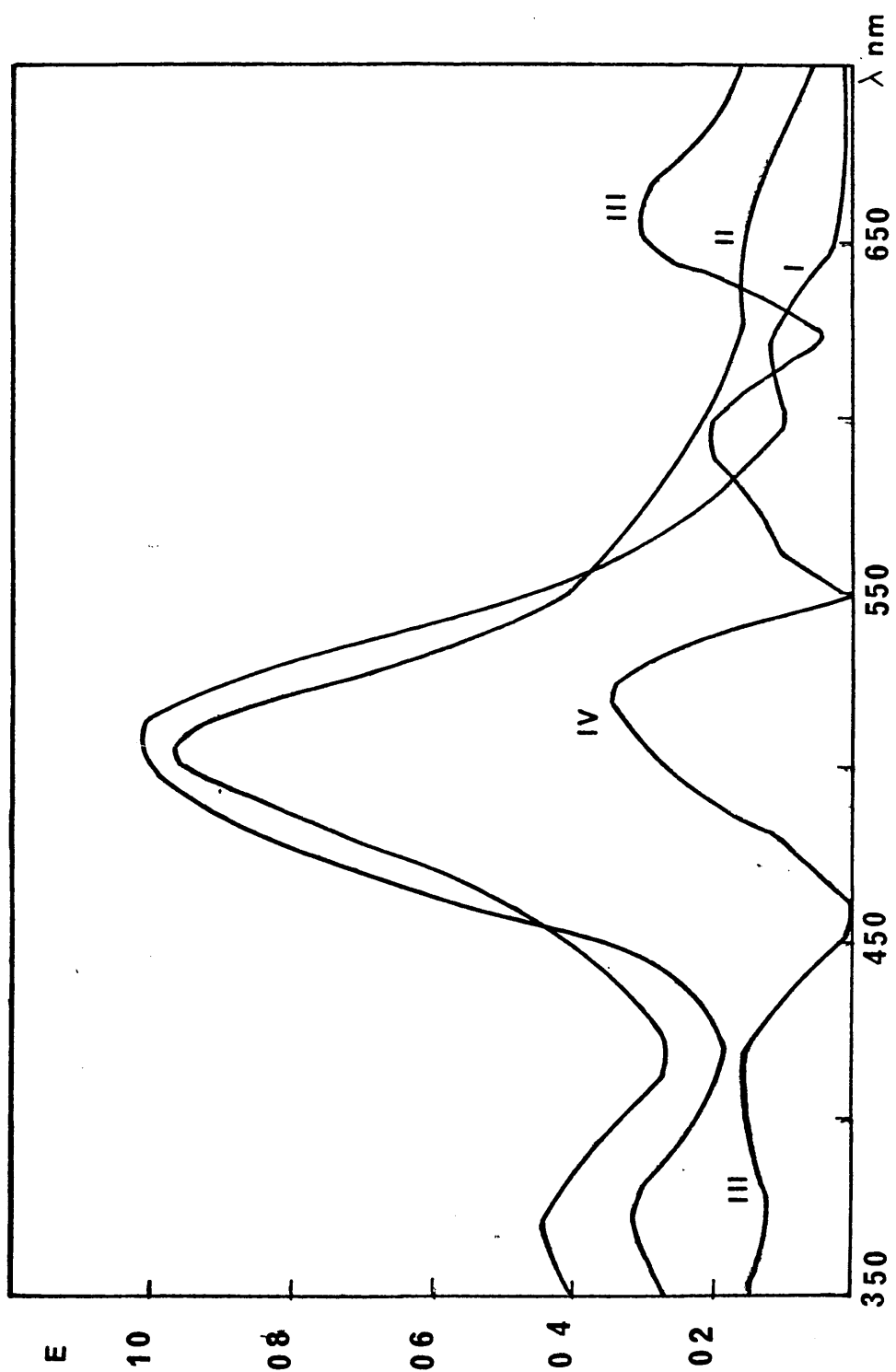


Fig. 1

A.2. Biazo-derivados del ácido cromotrópico

ARSENAZO III

Aparecen diferencias de color entre la solución que contiene el catión (violeta) y la del blanco (rojiza) de modo casi instantáneo, a pH inferior a 1.

El espectro del reactivo frente a agua tiene su máxima a 530 nm., mientras que el del complejo con Nb(V) además de un máximo similar a 540 nm. (de menor absorbancia) presenta un "hombro" a 590 nm. que no aparece en el espectro del blanco. Por esta razón en el espectro del complejo frente al blanco existe un máximo a 600nm. y la máxima decoloración (blanco frente a complejo) ocurre a 535 nm.

La sensibilidad aproximada de esta reacción, medida a 535 nm. ("bleaching effect"), y expresada en términos de ϵ aparente, fué de $2,5 \cdot 10^3 \text{ cm}^2 \text{ mmol}^{-1}$ para la acidez óptima de 1-3 M en HCl.

CLOROFOSFONAZO III

La adición del reactivo sobre la solución del Nb(V) a pH inferior a 1 origina instantáneamente una coloración

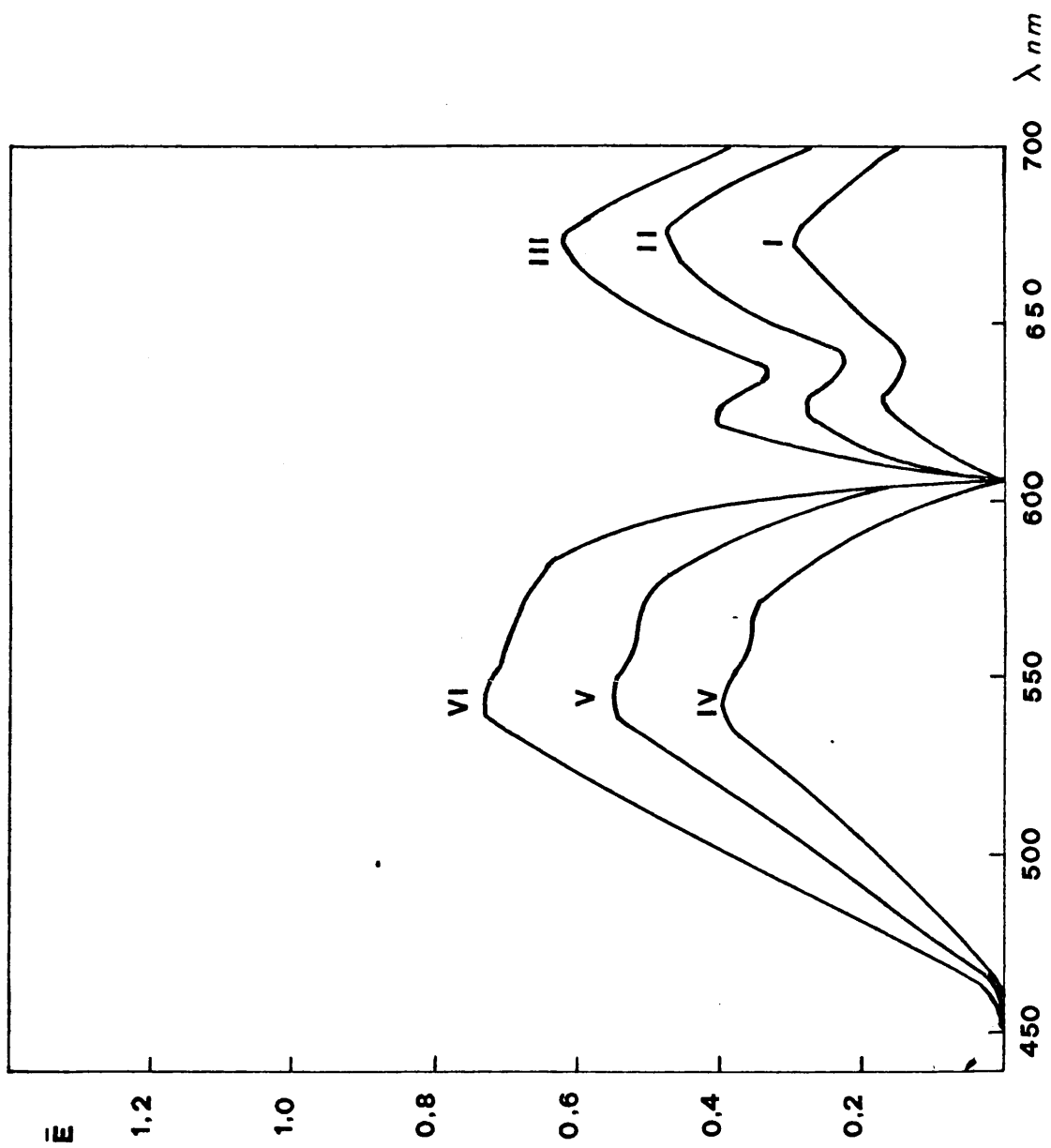


Fig 2

azul grisácea frente al color violeta que presenta la disolución del reactivo puro en las mismas condiciones de acidez.

La acidez óptima para la formación del complejo es 2,4 M. en ácido clorhídrico. El reactivo no es totalmente soluble en este medio, por lo cual es necesario la adición de acetona para conseguir la solubilidad total.

El estudio espectrofotométrico se inició realizando los espectros de absorción del sistema complejo Nb-reactivo y reactivo, barriendo la zona del espectro comprendida entre 450 y 700 nm.

Los resultados experimentales obtenidos se representan en la fig. 2, donde las gráficas 2-I, 2-II y 2-III exhiben el espectro del complejo Nb-reactivo frente a reactivo, en cantidades crecientes de reactivo respectivamente (0,1; 0,5; 1,0 ml), presentando un máximo primario de absorción a 675 nm. y otro secundario a 620 nm.

Las gráficas 2-IV, 2V, y 2-VI corresponden a los espectros del reactivo filtrado frente a complejo, para concentraciones crecientes de reactivo, 0,1; 0,5; y 1,0 ml. respectivamente. En ellas se observa la presencia de un máximo primario, a 540 nm. y otro secundario a 570 nm.

La sensibilidad aproximada de ésta reacción, expresada en términos de ϵ aparente, a 675 nm. es de $6 \cdot 10^3$, mientras que a 540 nm. es de $9 \cdot 10^3 \text{ cm}^2 \text{ mmol}^{-1}$ ("bleaching effect").

ANTIPIRILAZO III

Aunque visualmente no se aprecia diferencia entre los matraces que contienen Nb(V) y los que contienen el reactivo en las mismas condiciones, los espectros obtenidos en presencia de Nb(V) frente al blanco correspondiente presentan un máximo de absorbancia de 680 nm. Las mejores condiciones de acidez se hallan comprendidas entre 1-3,6 M. en ácido clorhídrico. A partir de éste valor, a medida que la acidez aumenta, los espectros del complejo y del reactivo frente a agua van haciéndose coincidentes.

A 680 nm. y a una concentración 3,6 M en ácido clorhídrico se obtiene un valor de ϵ aparente de $2.10^3 \text{ cm}^2 \text{ mmol}^{-1}$.

PALADIAZO III

Solo se observan apreciables diferencias entre las soluciones que contienen Nb(V) (azul violeta) y el blanco (verde esmeralda) trabajando en medio sulfúrico, apareciendo mayores diferencias en los espectros a medida que aumentamos la acidez. La baja solubilidad del reactivo en este medio hizo necesaria la adición de acetona. Los mejores resultados se obtienen para un medio de H_2SO_4 10 M. y un 20% de acetona.

El espectro del complejo frente a reactivo presenta un máximo a una longitud de onda de 665 nm. mientras que el del reactivo filtrado frente a complejo aparece a 445 nm. presentando mayor sensibilidad que el anterior. A esta longitud de onda se obtiene una sensibilidad aparente, ϵ de $6 \cdot 10^3 \text{ cm}^2 \text{ mmol}^{-1}$ (doble que a una longitud de onda de 665 nm.).

A.3.- Monoazoderivados de la 8-hidroxiquinoleína

SNAZOX

A pH entre 4-7 se aprecia la formación de una coloración anaranjada en presencia de Nb que contrasta con el tono rosáceo de la solución blanco.

Es importante consignar en primer lugar la gran dependencia del pH que se observa, tanto para el espectro del complejo, como para el del reactivo, ya que pequeñas modificaciones de pH originan grandes variaciones, no solo en el valor de la absorbancia, sino en la forma de los espectros.

Para pH=6 el espectro del complejo frente al blanco (gráfica 3-I) muestra un máximo poco pronunciado a 435 nm., con una sensibilidad aparente ϵ de $1,2 \cdot 10^3 \text{ cm}^2 \text{ mmol}^{-1}$ no obstante los resultados son muy poco reproducibles, obteniéndose en condiciones similares espectros diferentes.

El comportamiento de la naftil-azoxina es análogo al del reactivo anterior, siendo la forma de los espectros del blanco frente a complejo y complejo frente a blanco muy similares a los representados en la fig. 3, para el Snazox.

A pH = 6, la máxima diferencia de absorbancias complejo-reactivo aparece a 370 nm., siendo el coeficiente de extinción molar aparente, ϵ , en estas condiciones de $1,3 \cdot 10^3 \text{ cm}^3 \text{ mmol}^{-1}$.

B.- Formación de complejos con ligandos mixtos

En los últimos años se ha establecido que los α -hidroxiácidos, H_2O_2 , fluoruros, etc. comunmente utilizados para evitar la precipitación de los óxidos hidratados de Nb, manteniéndolos en solución, juegan el papel de "activadores cinéticos" en las reacciones de formación del complejo del Nb, es decir, previenen en cierto grado polimerización del Niobio, lo que explica la mejor reaccionabilidad del metal con otros reactivos formadores de complejos coloreados, pero esta acción no es única, ya que, actualmente, se admite la formación de los correspondientes complejos mixtos Nb-complejante auxiliar-reac-

tivo.

De hecho, se ha demostrado la formación de complejos mixtos que incluyen compuestos de Nb de diferentes tipos (87)

Así, complejos mixtos que contienen Nb, sulfocianuro o H_2O_2 y un reactivo orgánico: (N-benzoilfenilhidroxilamina, piridil-azo-resorcinol, naranja de xilenol, diantipirilmetano, violeta de pirocatecol, azul de metiltimol, acetil acetona), originan soluciones intensamente coloreadas.

En esta línea se investigó el efecto de la adición de los "ligandos auxiliares", SCN^- y H_2O_2 , sobre los complejos Nb-azoderivados estudiados anteriormente, siguiendo el procedimiento expuesto en el "método operativo general".

B.1.- Influencia de la adición de SCNK.

Al ensayar la adición de SCNK sobre los complejos binarios Nb-X (siendo X los diferentes reactivos que aparecen en la Tabla III), únicamente se observaron variaciones intensas en la coloración en medios francamente ácidos. Teniendo presente que el complejo binario Nb- SCN^- se forma preferentemente en acidez clorhídrica 3,5 M., se pensó que dicho cambio podría ser debido a la formación del complejo binario Nb- SCN^- . Con objeto de comprobarlo se realizaron espectros de los complejos

binarios ($\text{Nb}-\text{SCN}^-$ frente a SCN^- en las mismas condiciones y $\text{Nb}-\text{X}$ frente a X en las mismas condiciones), la comparación de dichos espectros con el obtenido del posible complejo mixto ($\text{Nb}-\text{X}-\text{SCN}^-$ frente a $\text{X}-\text{SCN}^-$) demostró que dicho espectro podía considerarse como la superposición de los otros dos.

Por otra parte, los complejos $\text{Nb}-\text{SCN}^-$ y, por consiguiente, la mezcla de $\text{Nb}-\text{SCN}^- - \text{X}$ mostraron problemas de inestabilidad de los espectros achacables a la polimerización del SCNH , que según Gibalo (88) tiene lugar a elevadas concentraciones ($> 4\text{N.}$) de HCl . La estabilización mediante cloruro estannoso, usualmente empleado con dicho objeto, hubo de desecharse, ya que originaba la decoloración del reactivo.

En conclusión, no hemos podido comprobar la existencia de complejos ternarios en el rango de pH 1-6 estudiado, ni en medios de ácido mineral (1-9 M. en ClH), utilizando SCN^- como ligando auxiliar.

B.2.- Influencia de la adición de H_2O_2 .

a.- Azoderivados del ácido cromotrópico.-

Al adicionar H_2O_2 a los complejos binarios $\text{Nb}-\text{Y}$ (siendo Y los diferentes azoderivados del ácido cromotrópico en estudio) no se observaron cambios en el intervalo de pH 1-6; solo al utilizar acidez mineral fuer-

te (mayor de 5 M. en ácido sulfúrico) se producen variaciones intensas del color. No obstante, este hecho va siempre acompañado de una decoloración rápida del reactivo, blanco. Probablemente el H_2O_2 en medios tan fuertemente ácidos destruye por oxidación el grupo azoico del reactivo, de modo que, al cabo de un cierto tiempo, las coloraciones de las soluciones $Nb-Y-H_2O_2$ y $Y-H_2O_2$ son similares. En consecuencia, no se ha podido comprobar la formación de complejos mixtos con H_2O_2 utilizando los citados reactivos orgánicos.

b.- Monoazoderivados de la 8-hidroxiquinoleína.

SNAZOX.-

La adición del agua oxigenada al complejo binario Nb-Snazox a pH 5-7 origina casi instantaneamente una coloración naranja amarillenta en el complejo que contrasta intensamente con el color rojizo del reactivo con H_2O_2 a dicho pH.

La fig. 3 ilustra los resultados espectrofotométricos obtenidos: La gráfica 3-I correspondiente al espectro del complejo binario Nb-Snazox frente a reactivo como blanco, muestra un máximo de pequeña intensidad a 430 nm. que contrasta con la curva 3-III (espectro del sistema $Nb-Snazox-H_2O_2$ frente a $Snazox-H_2O_2$) que presenta un máximo primario a 425 nm. y otro secundario a 365 nm. En el espectro del blanco $Snazox-H_2O_2$ filtrado frente al

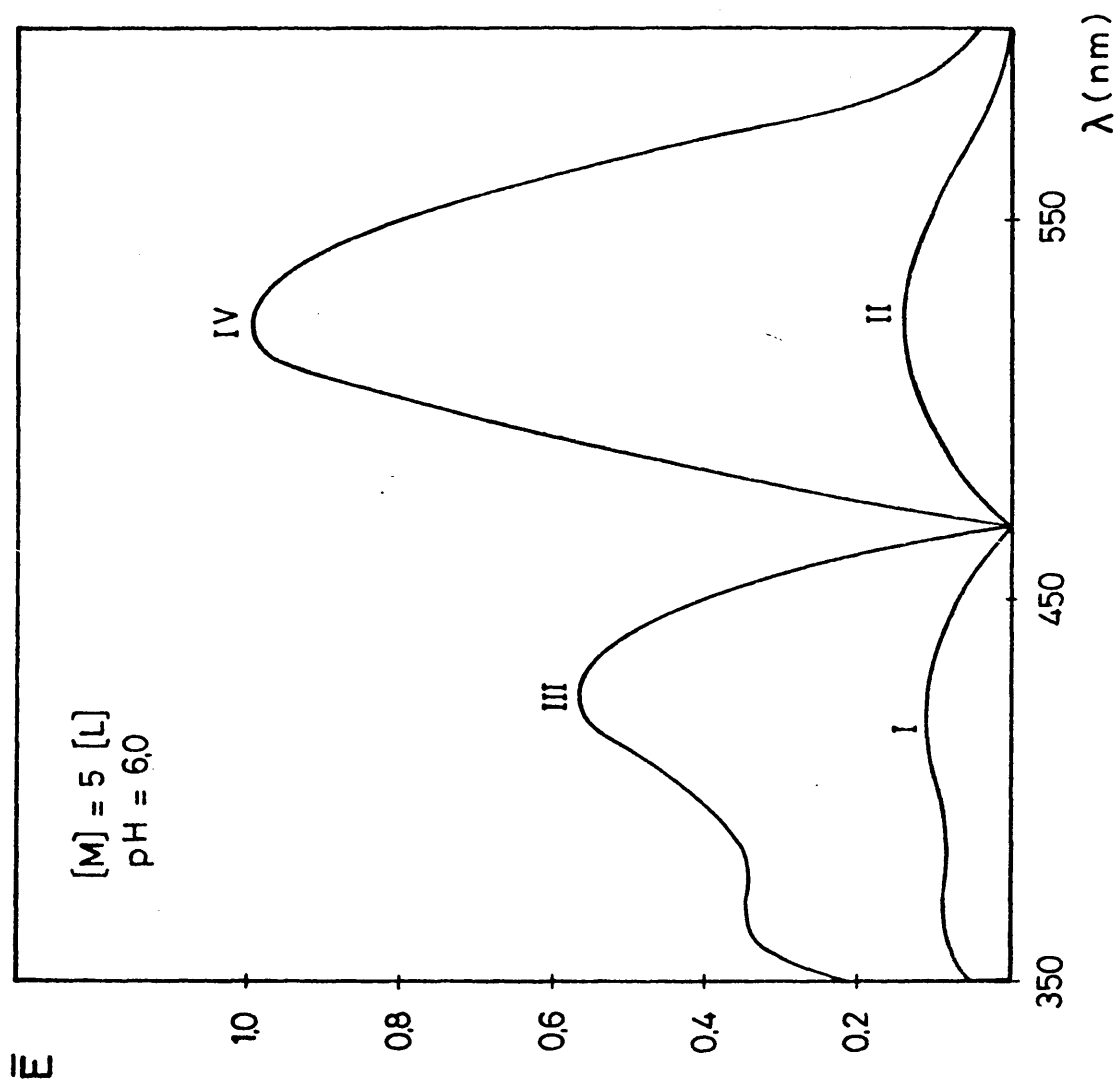


Fig. 3

sistema Nb-Snazox- H_2O_2 se aprecia la aparición de un máximo de absorción muy pronunciado a 520 nm. (gráfica 3. IV).

La comparación del espectro del sistema binario (Nb-Snazox), con el del sistema ternario (Nb-Snazox- H_2O_2) demuestra la formación del complejo mixto correspondiente puesto que éste último espectro de ningún modo puede considerarse como la yuxtaposición de los otros dos espectros citados.

En las condiciones óptimas de pH (pH = 6), se obtuvo una absorptividad molar aparente, E, de $8,5 \cdot 10^3 \text{ cm}^2 \cdot \text{mmol}^{-1}$ a 425 nm.

NAFTILAZOXINA

La formación del complejo mixto, al igual que en el caso del Snazox, es casi instantánea, y las condiciones de acidez se encuentran en el mismo rango de pH (5-7).

El espectro del blanco (reactivo + H_2O_2) frente a complejo (reactivo + H_2O_2 + Nb). presenta un máximo a la longitud de onda de 530 nm. El espectro del complejo mixto frente a blanco muestra dos máximos, como el del Snazox (fig,3), entre 350-475 nm., con la particularidad de que el orden de intensidad de ellos se ha invertido y la máxima absorbancia aparece a 365 nm.

La sensibilidad aparente ϵ , es del orden de $5 \cdot 10^3 \text{ cm}^2 \cdot \text{mmol}^{-1}$, a un pH=6 y a una longitud de onda de 365 nm.

II.2.2. DISCUSION

Formación de complejos binarios

De los diferentes ensayos realizados se deduce que de los dos monoazoderivados del ácido cromotrópico estudiados, el complejo binario p-arsenofenilazocromotrópico-Nb ofrece mejores posibilidades analíticas que el correspondiente con Arsenazo I para la determinación espectrofotométrica del metal. Así, la velocidad de formación del complejo, con Arsenazo I es lenta, hecho mencionado con anterioridad por Kornilova y col. (86), quienes recomiendan la medida después de transcurridas veinticuatro horas para un desarrollo total del color, lo que resta interés práctico al método. Por el contrario, la reacción con p-arsenofenilazocromotrópico es prácticamente instantánea y, en consecuencia, se consigue mejor reproducibilidad.

Aunque el rango de acidez para la formación de complejos de Nb con ambos reactivos es similar (del orden de 1-4 M. en HCl), la sensibilidad alcanzada es mucho mayor con el p-arsenofenilazocromotrópico, como podemos observar en la tabla V.

Referente a los bisazoderivados del ácido cromotrópico, como podemos observar en la tabla V, la velocidad de formación de los complejos Nb-Arsenazo III y Nb-Clorofosfonazo III es prácticamente instantánea, mientras que con el Paladiazó dicha velocidad decrece y con el Antipirilazo III es demasiado lenta para fines analíticos.

Por otra parte, los reactivos que originan las reacciones más interesantes coloreadas son el Clorofosfonazo III, $\epsilon = 9 \cdot 10^3$, y el Paladiazoz III, $\epsilon = 6 \cdot 10^3 \text{ cm}^2 \text{ mmol}^{-1}$. El hecho de que éste último reactivo forme el complejo en medio de ácido sulfúrico concentrado, ofrece, en principio, buenas perspectivas de selectividad. Sin embargo, tanto desde el punto de vista de la sensibilidad, como de las dificultades prácticas inherentes al trabajo, en el ácido sulfúrico concentrado, llegamos a la conclusión de que entre los reactivos estudiados de éste grupo, es el Clorofosfonazo III el que ofrece mayores posibilidades analíticas.

Finalmente, por lo que respecta a los monoazoderivados de la 8-hidroxiquinoleína, se concluye que los dos derivados de la oxina estudiados no muestran ser reactivos adecuados para la posible determinación espectrofotométrica de Niobio, al menos en las condiciones ensayadas (de formación de complejos binarios). En efecto: además de la baja sensibilidad (tabla V), ambos reactivos presentan serios inconvenientes, como son, fundamentalmente: la gran variabilidad de los espectros con el pH, falta de reproducibilidad, inestabilidad, etc., especialmente acusados con el Snazox.

Formación de complejos mixtos

El SCN^- demostró ser un ligando auxiliar inadecuado para la formación de complejos mixtos Nb-X-SCN^- en las condiciones ensayadas.

Con H_2O_2 y azoderivados del ácido cromotrópico, los resultados fueron igualmente negativos en la búsqueda de posibles complejos mixtos de Nb. Por el contrario, se demostró la existencia de tales complejos utilizando los azoderivados de la oxina.

Como se observa en la tabla VI, la velocidad de formación de los complejos mixtos: Nb-Snazox- H_2O_2 y Nb-Naftilazoxina- H_2O_2 es, prácticamente, instantánea y las condiciones óptimas de formación se hallan comprendidas en el mismo rango de acidez. Sin embargo, la sensibilidad aparente es mayor con el Snazox. Como, por otra parte, dicho reactivo es soluble en agua (las disoluciones de Naftilazoxina han de hacerse en dimetilformamida, y al diluir es preciso mantener un medio acuoso que contenga, aproximadamente, un 20% de dimetilformamida para evitar turbidez), llegamos a la conclusión de que entre los dos reactivos estudiados de este grupo, es el Snazox el que presenta mayores posibilidades para la formación de complejos mixtos con el Nb, aplicables a la determinación espectrofotométrica del metal.

TABLA V

Propiedades analíticas de los reactivos en estudio para la determinación de Nb por vía espectrofotométrica mediante la formación de complejos binarios.

Reactivo	Rango de acidez	V _f (a) del complejo	ε aparente (cm ² mmol ⁻¹)	Estabilidad cinética
Arsenazo I	HCl 2-4 M	Lenta	2.10 ³	Buena
Paladiazó I	HCl 1-3 M	Medianamente rápida	35.10 ³	Aceptable
Arsenazo III	HCl 1-3 M	Rápida	2,5.10 ³	Aceptable
Clorofosfonazo III	HCl 1-3 M	Rápida	9.10 ³	Buena
Antipirilazo III	HCl 1-4 M	Lenta	2.10 ³	Aceptable
Paladiazó III	H ₂ SO ₄ 10 M	Medianamente rápida	6.10 ³	Aceptable
Snazox	pH 4-7	Rápida	1,2.10 ³	Mala
Naftil-azoxina	pH 4-7	Rápida	1,3.10 ³	Mala

(a) Velocidad del desarrollo del color.

TABLA VI

Propiedades analíticas de los azoderivados de la oxina para la determinación de Nb por vía espectrofotométrica mediante la formación de complejos mixtos con H₂O₂.

Reactivo	Rango de acidez	V _f (a) del complejo	ε _{aparente} (cm ² mmol ⁻¹)	Estabilidad cinética
Snazox	pH 5-7	Rápida	8,5 10 ³	Buena
Naftil-azoxina	pH 5-7	Rápida	5,0 10 ³	Buena

(a) Velocidad del desarrollo del color

B.III. ESTUDIO ESPECTROFOTOMETRICO DEL COMPLEJO COLO-
READO Nb(V)-CLOROFOSFONAZO III

III. 1. ESTABLECIMIENTO DE LAS CONDICIONES EXPERIMENTALES OPTIMAS.

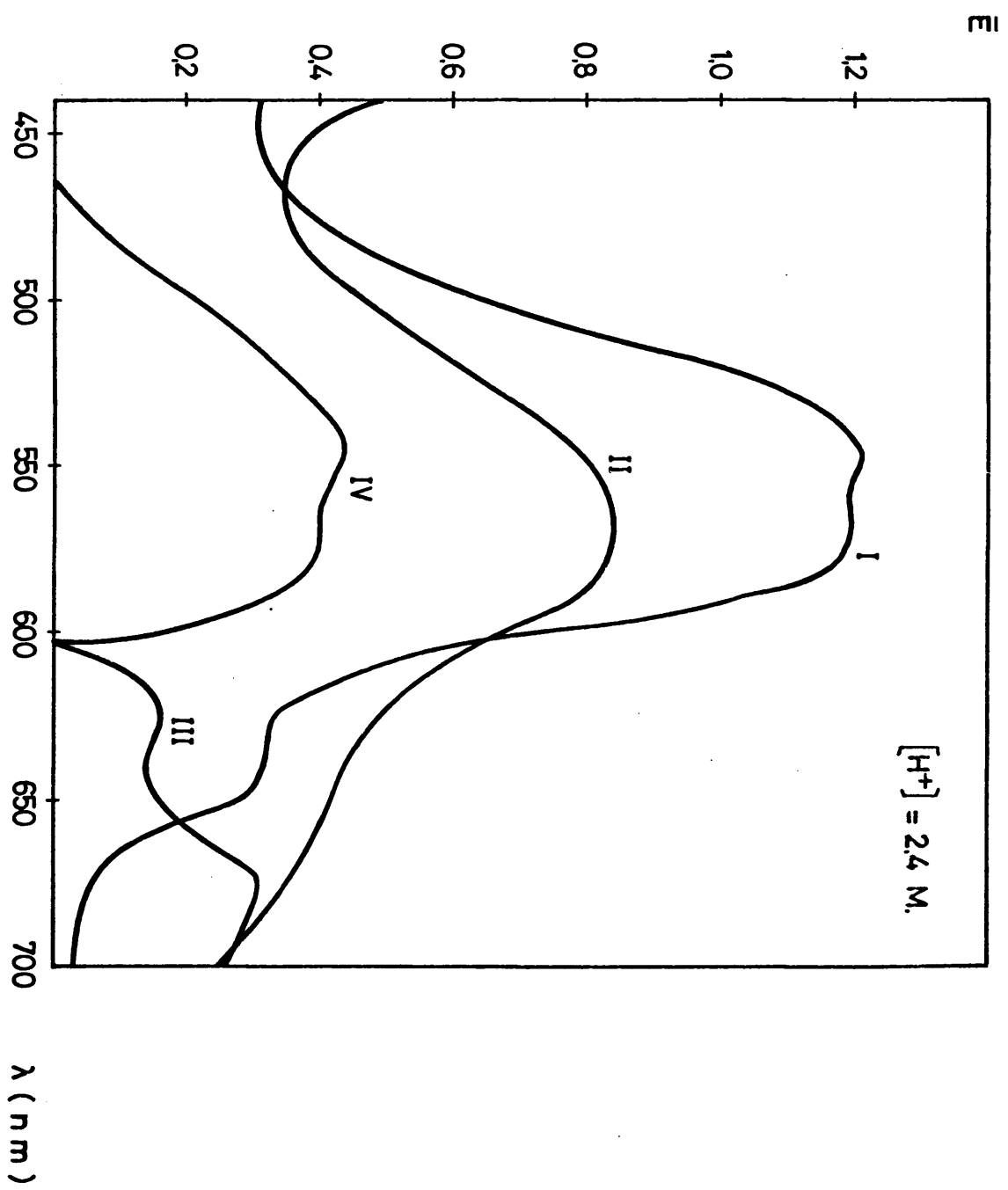
1.1. Características espectrales.--

Como ya se indicó anteriormente, el Nb(V) forma con el clorofosfonazo III un complejo de coloración azul grisáceo en un medio de acidez clorhídrica 2,4 M., que contrasta con el color violeta rojizo del reactivo en las mismas condiciones.

Los estudios espectrofotométricos del sistema, se iniciaron registrando el espectro de absorción del reactivo, barriendo la zona del espectro comprendida entre los 350 y 700 nm., en medio clorhídrico 2,4 M. y midiendo frente a blanco espectrofotométrico de agua.

Los resultados experimentales obtenidos se muestran en la fig. 4, donde se observa que la longitud de onda, a la cual el reactivo absorbe con un máximo primario de intensidad se halla comprendida entre 545-575 nm.; presenta un hombro entre 625-645 nm. y un máximo secundario a 400 nm. (Fig. 4-I). En este mismo medio el espectro de absorción del posible complejo formado por el Nb (V) con clorofosfonato III filtrado frente a agua exhibe su máximo de absorción a 570 nm. (Fig. 4-II).

El espectro de absorción del complejo Nb(V) -Clo-



rofosfonazo III filtrado frente a blanco de reactivo exhibe un máximo primario de absorción a 675 nm., y otro secundario a 622 nm. (Fig. 4-III). Sin embargo, en el espectro del blanco de reactivo filtrado frente a complejo aparece un máximo primario de absorción a 538 nm. y otro secundario a 570 nm. (Fig. 4-IV) bastante más intensos (de mayor sensibilidad) que los anteriores.

Como consecuencia de estos resultados, las longitudes de onda de medida empleadas sistemáticamente en las experiencias posteriores serán a 675 nm. y 622 nm. correspondientes a los máximos del complejo filtrado frente a blanco de reactivo y la de 538 nm. para las medidas de absorbancia del blanco de reactivo frente a complejo ("bleaching effect" del Nb sobre el reactivo coloreado).

1.2.- Efecto del pH y de la naturaleza del ácido.

Con la información que de los ensayos previos se tenía sobre la reacción, y con el objeto de establecer el rango de acidez óptima para la formación del complejo, se realizó un estudio comparativo en diferentes medios, tales como: a) ácido clorhídrico, b) ácido fosfórico, c) ácido perclórico y d) ácido sulfúrico, cubriendo un intervalo de acidez desde 0,6 M. hasta medios francamente ácidos.

El método operatorio seguido fué el siguiente: En

series de matraces de 10 ml. se añadieron x ml. de ácido, 1 ml. de una solución patrón de Nb(V) de 100 $\mu\text{g.}/\text{ml.}$ 2 ml. de acetona, 0,5 ml. de Clorofosfonazo III al 0,1% y se aforó con agua bidestilada. Los blancos de reactivo se prepararon en idénticas condiciones, exentos de Nb.

Los resultados obtenidos fueron los que se exponen a continuación para los diferentes ácidos minerales estudiados.

a.- Medio de ácido clorhídrico.

Se estudió un intervalo de acidez comprendido entre 0,6-6 M. en el citado medio. Los espectros de absorción, realizados al cabo de treinta minutos, muestran los máximos de absorción a la misma longitud de onda, para un rango de acidez 0,6-3,6 M. en ácido clorhídrico. Para mayores concentraciones del ácido se produce un desplazamiento batocrómico gradual de los máximos de absorción, observándose que para concentraciones en ácido clorhídrico superiores a 4,8 M. el espectro de absorción del complejo filtrado frente a reactivo solo exhibe un máximo de absorción a 690 nm.

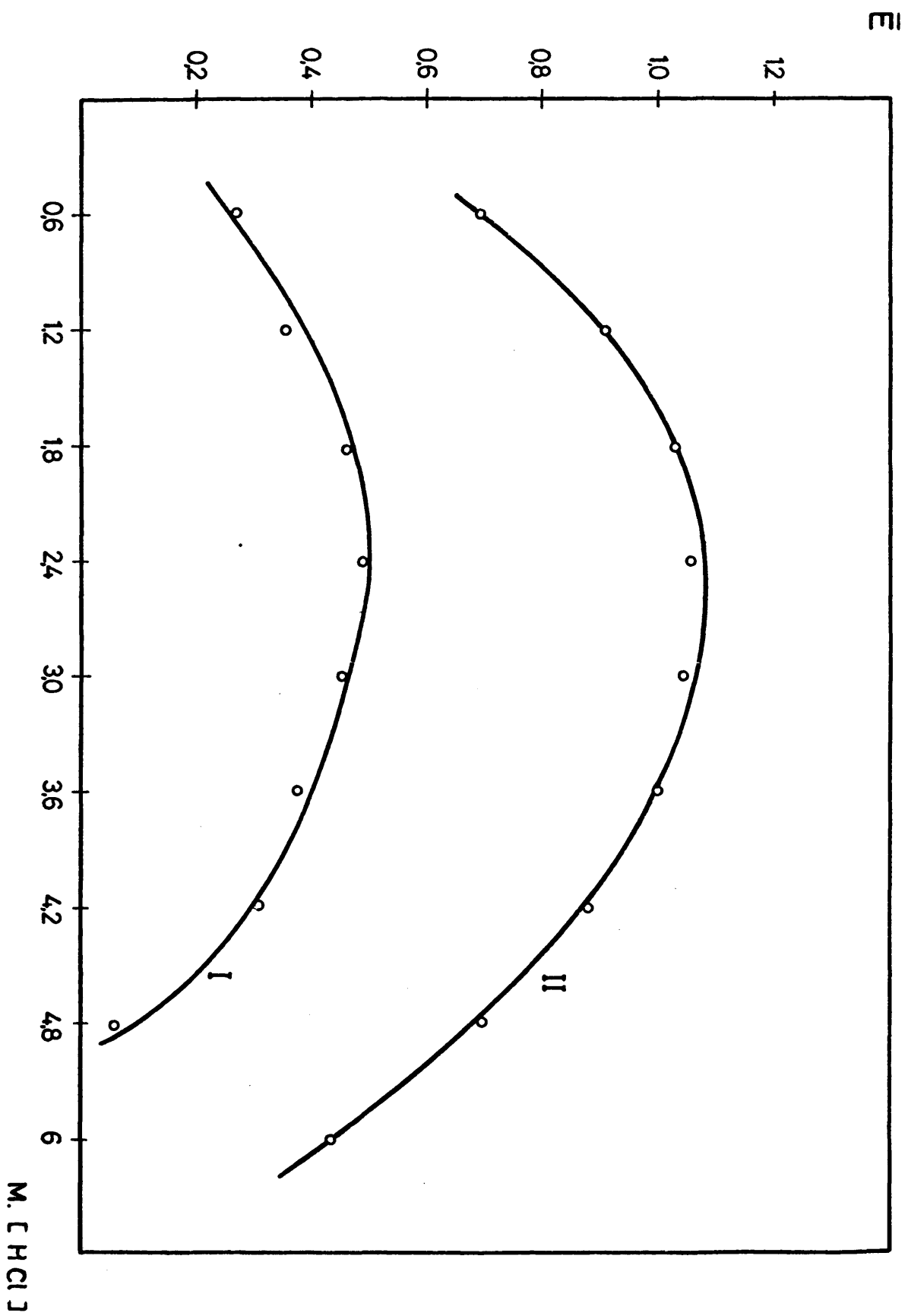
Los resultados experimentales obtenidos se dan en la Tabla VI., y se representan en la Fig 5-I para $\lambda=675$ nm. (valores de absorbancia del complejo filtrado frente a blanco de reactivo) y en la Fig 5-II (blanco de reactivo filtrado frente a complejo), en función de la concentración del ácido. Como puede observarse el hábito de ambas curvas es muy similar, obteniéndose el máximo

TABLA VI

Estudio del efecto producido por la concentración en ácido clorhídrico.

[HCl]	Color Reactivo	Color Reactivo + Nb	$\lambda_{\text{máx}}$ CfB	Abs. 675	Abs. 538
0,6	Morado	Violeta	675	0,27	0,69
1,2	Morado-Rojizo	Violeta	675	0,35	0,91
1,8	Morado-Rojizo	Violeta	675	0,45	1,03
2,4	Violeta	Azul	675	0,48	1,05
3,0	Violeta	Azul	678	0,45	1,04
3,6	Violeta	Azul	682	0,36	1,00
4,2	Violeta	Azul	685	0,30	0,88
4,8	Violeta	Azul	700	0,05	0,69
6,0	Azul	Azul	---	---	0,43

CfB significa complejo frente a blanco de reactivo.



de la formación del complejo para un intervalo de acidez comprendido entre 1,8 y 3 M. en ácido clorhídrico.

A partir de este estudio, se elige como acidez óptima para la formación del complejo Nb(V)-Clorofosfonazo III en clorhídrico una concentración 2,4 M. en dicho ácido.

b.- Medio de ácido fosfórico.

El estudio del desarrollo del color en medio fosfórico 0,1-4 M demostró que en dicho medio se inhibe por completo el desarrollo del color. Los espectros de absorción del reactivo son iguales a los que contienen Nb, lo que parece indicar que el ácido fosfórico enmascara al Nb(V) e impide la formación del complejo Nb(V)-Clorofosfonazo III.

c.- Acido perclórico.

Se realiza el estudio del desarrollo del color en el citado medio para un intervalo de acidez 0,5-5 M. Visualmente no se observa de forma instantánea diferencia alguna entre el reactivo y el sistema reactivo-Nb. Las medidas de absorbancia del posible complejo frente a blanco de reactivo análogo, realizadas a los 60 minutos dan valores muy bajos y con muy pequeñas diferencias en-

tre ellos. Sin embargo, al cabo de tres horas, los valores de las absorbancias eran muy superiores a los anteriores, aunque inferiores a los encontrados en medio de HCl. El rango de acidez óptima es similar al obtenido en medio clorhídrico y la sensibilidad sigue siendo ligeramente inferior, incluso después de diez horas de tiempo de estabilización del color antes de realizar las medidas absorciométricas.

d.- Acido sulfúrico.

En medio de acidez sulfúrica (estudiada en un intervalo 0,5-4,0 M) se obtienen valores óptimos de absorbancia para un intervalo 1-1,5 M. en dicho medio. No obstante, si bien la velocidad de desarrollo del color no es tan lenta como en el caso del ácido perclórico, es inferior a la observada utilizando ácido clorhídrico.

CONCLUSION.- De lo anteriormente expuesto se deduce que para la formación del complejo Nb(V)-Clorofosfonazo III, es el ácido clorhídrico el medio óptimo de reacción, ya que proporciona la mayor sensibilidad para la determinación espectrofotométrica del metal y una velocidad del desarrollo del color más rápida que la correspondiente a otros medios de acidez estudiados. Para el trabajo posterior se seleccionó una concentración óptima de 2,4 M. en ácido clorhídrico.

1.3.- Efecto de la concentración de acetona

Debido a que el clorofosfonazo III y, especialmente, su complejo coloreado con Nb(V) mostraron ser poco solubles en medios ácidos se procede al estudio de medios acuoso-orgánicos observando el efecto que la adición de diferentes disolventes orgánicos solubles en la fase acuosa producen en la formación del complejo.

Los reactivos estudiados con dicho propósito fueron el etanol y la acetona. Los ensayos preliminares realizados, demostraron un mayor poder solubilizante utilizando acetona. Por ello, se inició un estudio detallado sobre la concentración óptima de acetona.

El método operatorio seguido fue el siguiente: se preparan una serie de matraces de 10 ml. conteniendo 1 ml. de la solución patrón de Nb, 2 ml. de ácido clorhídrico conc., x ml. de acetona y 0,5 ml. de reactivo al 0,1%, aforando con agua bidestilada.

Los resultados obtenidos, tanto desde el punto de vista de la naturaleza de los espectros (desplazamiento de los máximos de absorción), como de la sensibilidad de las absorbancias se da en la tabla VII.

A partir de los datos dados en la tabla VII, podemos observar que, la presencia de acetona, produce, a partir de 1 ml., un gran aumento de sensibilidad para $\lambda = 675$ nm., dando una absorbancia constante a partir de una adición de 2 ml. (Fig. 6-I). Es de resaltar, también, que un aumento gradual de la concentración de acetona

TABLA VII

Características espectrales en función de los ml. de acetona para una concentración de Nb de $10 \mu\text{g./ml.}$ en medio 2,4 M. en HCl.

ml. acetona añadidos	$\lambda_{\text{máx}}$ (C f B)	Abs. $\lambda=675\text{nm.}$	$\lambda_{\text{máx}}$ (B f C)	Abs. $\lambda 538 \text{ nm.}$
0	685	0,27	540	1,02
1	678	0,44	540	0,97
2	675	0,52	538	0,92
3	672	0,53	538	0,86
4	670	0,52	535	0,79
5	670	0,52	535	0,77

Nota: CfB significa medidas del complejo filtrado frente a blanco de reactivo.

BfC significa medidas del blanco filtrado frente a complejo

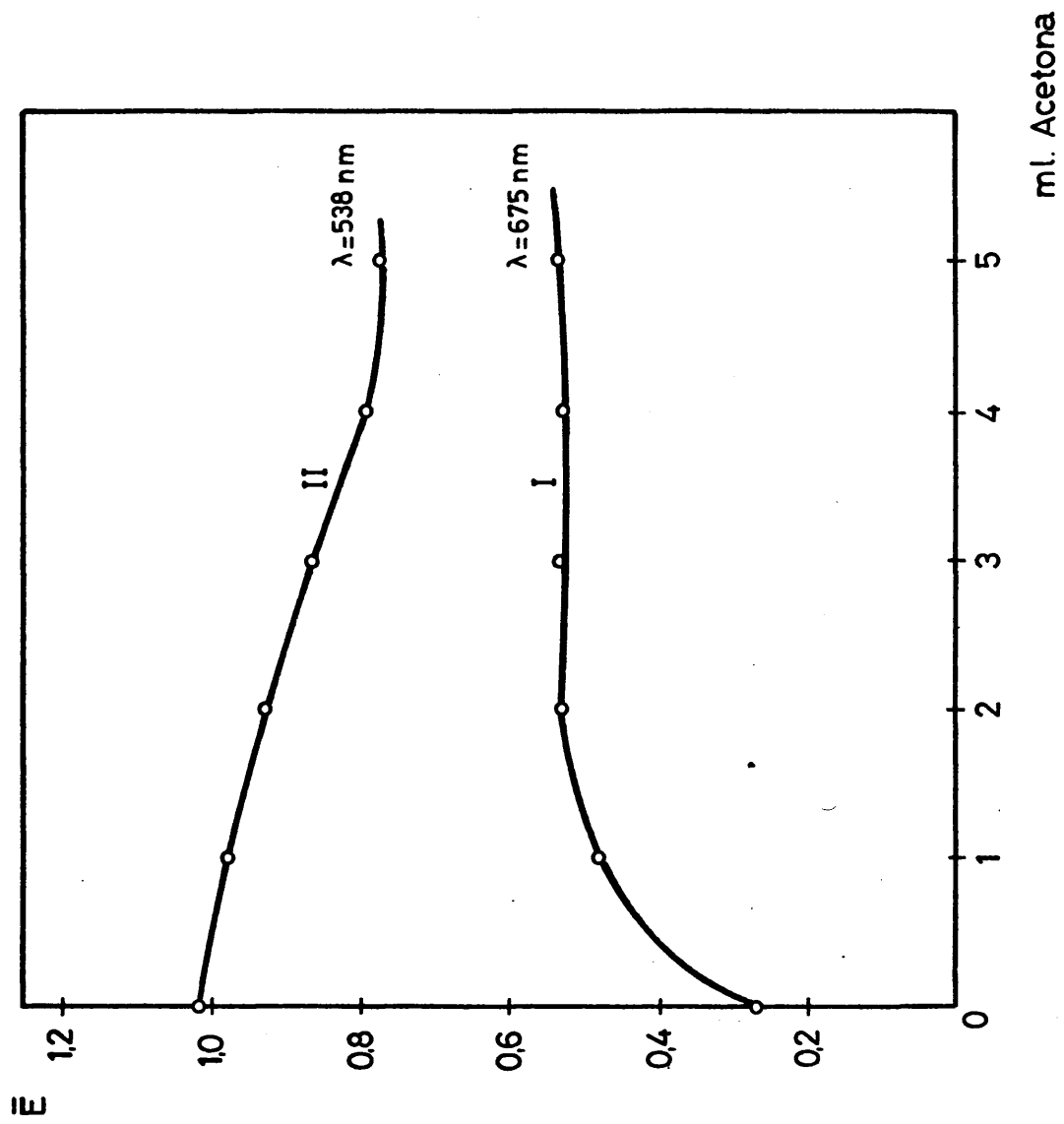


Fig. 6

produce un desplazamiento hipsocrómico de los máximos de absorción.

En cuanto a la longitud de onda del máximo de absorción del reactivo frente a complejo, el desplazamiento hipsocrómico de los máximos de absorción es de menor intensidad que en el caso anterior; no obstante, en los valores de la absorbancia a 538 nm. se produce un descenso gradual en función del aumento de la concentración de acetona, como puede verse en la curva II de la Fig.6.

De los resultados obtenidos que figuran en la tabla VII elegiremos como concentración óptima en acetona la del 20% en la cual se obtiene el máximo de absorción del complejo frente al reactivo a 675 nm. (además, para dicha concentración en acetona la disminución de la absorbancia del reactivo filtrado frente a complejo a 538 nm. no es demasiado marcada).

1.4. Influencia de la concentración de reactivo

Una vez determinadas las condiciones óptimas de acidez y de concentración en acetona, se procede al estudio de la influencia de la concentración de reactivo. Para ello, se adicionan en una serie de matraces de 10 ml.: 1 ml. de la solución patrón de Nb de 100 $\mu\text{g/ml}$, 2 ml. de HClcc, 2 ml. de acetona y x ml. de reactivo al 0,1 %. Se afora con agua bidestilada. De forma análoga, se prepararon los blancos de reactivo. Los valores de x

TABLA VIII

Valores de la absorbancia en función de la concentración de reactivo

Nb M.	ml. de reactivo	Molaridad R.	Abs. 675 nm
$1,07 \cdot 10^{-4}$	0,1	$0,32 \cdot 10^{-4}$	0,145
	0,5	$0,66 \cdot 10^{-4}$	0,550
	1,0	$1,32 \cdot 10^{-4}$	0,680
	1,5	$1,98 \cdot 10^{-4}$	0,680
	2,0	$2,62 \cdot 10^{-4}$	0,690
	2,5	$3,3 \cdot 10^{-4}$	0,680
	3,0	$3,96 \cdot 10^{-4}$	0,685
	3,5	$4,62 \cdot 10^{-4}$	0,690
	4,0	$5,28 \cdot 10^{-4}$	0,68

estudiados fueron: $x=0,1, 0,5, 1,0, 1,5, 2,0, 2,5, 3,0, 3,5, 4,0$ y $4, 5$ ml. al $0,1\%$. (que corresponde a una conc. de $1,32 \cdot 10^{-3}$ M.).

Las absorbancias del complejo formado frente a los blancos correspondientes se midieron a 675 nm. a los treinta minutos (para permitir el desarrollo y estabilización del color).

Las absorbancias obtenidas se dan en la tabla VIII.

A la vista de los resultados elegimos, como concentración óptima, la de $1,32 \cdot 10^{-4}$ M., correspondiente a la adición de $1,0$ ml. de reactivo al $0,1\%$ (dicha concentración, por otra parte, no produce soluciones excesivamente coloreadas y permite medidas suficientemente precisas a la longitud de onda de 536 nm. del blanco de reactivo frente a complejo: Fig.4-I).

1.5. Estudio de la velocidad de formación y estabilidad del complejo formado

Para realizar éste estudio absorciométrico, la técnica experimental seguida consistió en mezclar en matraces aforados de 25 ml.: 5 ml. de HCl_{cc} , $2,5$ ml. de la solución patrón de Nb de 100 ppm., 5 ml. de acetona y $2,5$ ml. de la solución de reactivo al $0,1\%$. Las medidas de absorción del complejo se realizaron a 675 nm. filtrando frente a blanco de reactivo, y a 538 nm. las de blanco de reactivo filtrado frente a complejo. Las absor-

bancias obtenidas con el transcurso del tiempo pueden verse en la tabla IX.

TABLA IX

Velocidad de formación y estabilidad del complejo.

Tiempo	Abs.(675 nm.)	Abs.(538 nm.)
5min.	0,59	0,73
10min.	0,63	0,79
15min.	0,65	0,82
30min.	0,65	0,82
60min.	0,65	0,83
120min.	0,655	0,83
4 horas	0,65	0,825
8 horas	0,645	0,82
12 horas	0,65	0,82

La Fig. 7, en la que se han representado las absorbancias frente a tiempo (Fig. 7-I para $\lambda = 675$ nm. y Fig. 7-II para $\lambda = 538$ nm.), nos muestra cómo la formación del complejo es prácticamente instantánea, si bien la absorbancia aumenta ligeramente hasta los 15 minutos, después de la adición del reactivo, manteniéndose constante hasta el máximo tiempo ensayado de 24 horas.

En resumen, los ensayos y estudios posteriores se realizaron dejando un tiempo de desarrollo del color de 20 minutos.

1.6. Influencia del orden de adición de los reactivos.

Con la finalidad de establecer las condiciones óptimas para la formación del complejo binario Nb(V)-Clorofosfonazo III, se llevaron a cabo diferentes ensayos modificando el orden de adición de las diferentes disoluciones añadidas para la formación del complejo en estudio. Así, siguiendo el "método espectrofotométrico general" expuesto, se realizaron las combinaciones que aparecen en la tabla X junto a las absorbancias obtenidas.

TABLA X

Efecto del orden de adición.

Ensayo	Orden de Adición	Abs. ($\lambda=675$ nm.)	Abs. ($\lambda=622$ nm.)
A	Nb-HCl-A-R	0,665	0,475
B	Nb-A-R-HCl	0,625	0,452
C	A-R-HCl-Nb	0,640	0,452
Siendo A=acetona y R=Reactivo			

A la vista de los resultados se deduce que el orden de adición no es demasiado crítico, siendo el más favorable a la formación del complejo binario Nb-Clorofosfonazo III el que corresponde al primer ensayo; es decir, al orden de adición: Nb(V), ClH, Acetona y Reactivo.

1.7. Efecto de la temperatura

Se llevó a cabo un estudio del efecto de la temperatura en el desarrollo del color del complejo. Para ello, siguiendo el método espectrofotométrico general, se prepararon una serie de matraces conteniendo idénticas disoluciones del complejo Nb-Clorofosfonazo III con sus correspondientes blancos de reactivo y se sometieron a la acción del calor durante treinta minutos, a diferentes temperaturas, con la ayuda de un termostato. Una vez las disoluciones han alcanzado denuevo la temperatura ambiente, se procede a los correspondientes registros de los espectros.

Los resultados obtenidos, que se dan en la tabla XI, demuestran que el efecto producido por la temperatura no es muy pronunciado en el intervalo estudiado, siendo la temperatura ambiente la óptima para el desarrollo del color.

TABLA XI

Estudio del efecto de la temperatura

Tª alcanzada	Abs. (675nm.)	Abs. ($\lambda=622\text{nm.}$)
20º C	0,63	0,44
50º C	0,59	0,41
70º C	0,60	0,42

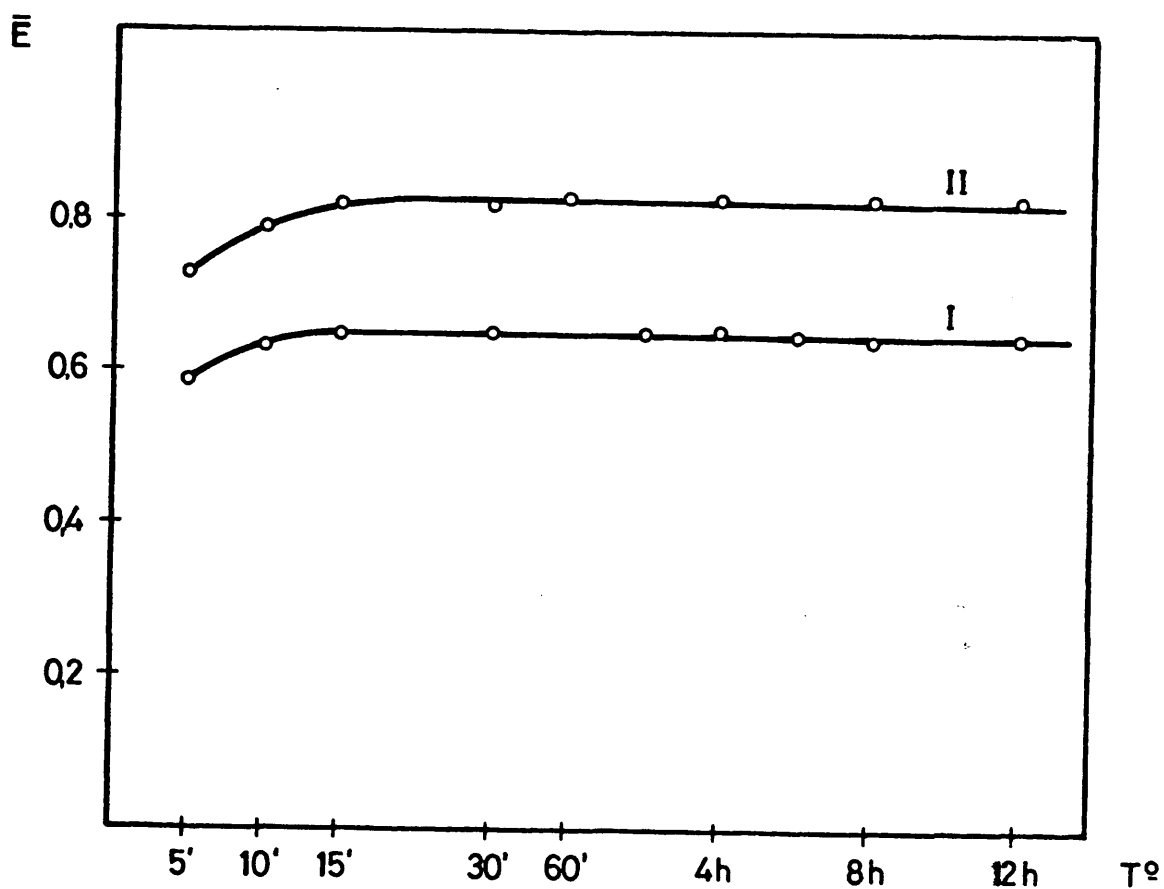


Fig. 7

III.2. ESTEQUIOMETRIA DEL COMPLEJO

En orden al establecimiento de la fórmula estequiométrica del complejo Nb(V)-Clorofosfonazo III y del cálculo de su constante de estabilidad condicional en el medio de clorhídrico 2,4 M (óptimo para la formación del complejo), se han ensayado los siguientes métodos espectrofotométricos de determinación de fórmulas de complejos en disolución:

2.1. Método de las relaciones molares.

El método de las relaciones molares se llevó a cabo preparando varias series de disoluciones del complejo, siguiendo el procedimiento operatorio general. En las dos primeras series, se utilizó una concentración fija de Nb $C_M = 1,07 \cdot 10^{-4}$ M, en una de ellas, y de $7,4 \cdot 10^{-5}$ M, en la otra, y se varió convenientemente la concentración de ligando, de tal forma que la relación de concentraciones C_L/C_M variase inicialmente desde 0,2 hasta 3,5. De forma análoga, se preparó una tercera serie, utilizando una concentración fija y constante de reactivo $C_L = 1,07 \cdot 10^{-4}$ M y variando en este caso, convenientemente, la concentración de metal, de forma que fuese ahora la relación C_M/C_L la que variase desde 0,1 hasta 3.

Los resultados experimentales obtenidos para los tres casos vienen expresados en las Tablas XII y XIII.

TABLA XII

Método de las relaciones molares. (C_L / C_M)

$C_M = \text{cte}$	C_L	C_L / C_M	Abs.	Abs.	Abs.
			$\lambda = 675\text{nm.}$	$\lambda = 622\text{nm.}$	$\lambda = 538\text{nm.}$
$1,07 \cdot 10^{-4}$	$0,21 \cdot 10^{-4}$	0,2	0,11	0,08	0,15
	$0,43 \cdot 10^{-4}$	0,4	0,21	0,15	0,28
	$0,64 \cdot 10^{-4}$	0,6	0,35	0,22	0,44
	$0,86 \cdot 10^{-4}$	0,8	0,42	0,30	0,53
	$1,07 \cdot 10^{-4}$	1,0	0,47	0,35	0,65
	$1,29 \cdot 10^{-4}$	1,2	0,51	0,38	0,70
	$1,60 \cdot 10^{-4}$	1,5	0,54	0,38	0,74
	$1,88 \cdot 10^{-4}$	1,75	0,57	0,41	0,75
	$2,14 \cdot 10^{-4}$	2,0	0,60	0,42	0,79
	$2,67 \cdot 10^{-4}$	2,5	0,62	0,42	0,80
	$3,21 \cdot 10^{-4}$	3,0	0,625	0,43	0,81
	$3,74 \cdot 10^{-4}$	3,5	0,62	0,42	-
$7,4 \cdot 10^{-5}$	$1,48 \cdot 10^{-5}$	0,2	0,08	0,05	0,10
	$2,96 \cdot 10^{-5}$	0,4	0,155	0,11	0,19
	$4,44 \cdot 10^{-5}$	0,6	0,23	0,17	0,31
	$5,92 \cdot 10^{-5}$	0,8	0,31	0,21	0,40
	$7,4 \cdot 10^{-5}$	1,0	0,36	0,25	0,45
	$8,88 \cdot 10^{-5}$	1,2	0,38	0,27	0,47
	$11,1 \cdot 10^{-5}$	1,5	0,395	0,28	0,52
	$1,48 \cdot 10^{-5}$	2,0	0,43	0,30	0,53
	$1,85 \cdot 10^{-5}$	2,5	0,42	0,30	0,53
	$2,22 \cdot 10^{-5}$	3,0	0,43	0,29	0,54
	$2,59 \cdot 10^{-5}$	3,5	0,42	0,29	0,54

TABLA XIII

Método de las relaciones molares (C_M / C_L)

$C_L = \text{cte}$ M	C_M M	C_M / C_L	Abs. $\lambda = 675\text{nm.}$	Abs. $\lambda = 622\text{nm.}$	Abs. $\lambda = 538\text{nm.}$
$1,07 \cdot 10^{-4}$	$0,21 \cdot 10^{-4}$	0,2	0,15	0,09	0,20
	$0,43 \cdot 10^{-4}$	0,4	0,29	0,19	0,39
	$0,64 \cdot 10^{-4}$	0,6	0,45	0,29	0,59
	$0,86 \cdot 10^{-4}$	0,8	0,54	0,36	0,74
	$1,07 \cdot 10^{-4}$	1,0	0,60	0,40	0,81
	$1,29 \cdot 10^{-4}$	1,2	0,65	0,43	0,86
	$1,60 \cdot 10^{-4}$	1,5	0,68	0,45	0,88
	$1,88 \cdot 10^{-4}$	1,75	0,67	0,45	0,89
	$2,14 \cdot 10^{-4}$	2,0	0,69	0,44	0,90
	$2,67 \cdot 10^{-4}$	2,5	0,68	0,46	0,91
	$3,21 \cdot 10^{-4}$	3,0	0,69	0,44	0,90
	$3,74 \cdot 10^{-4}$	3,5	0,70	0,45	0,92

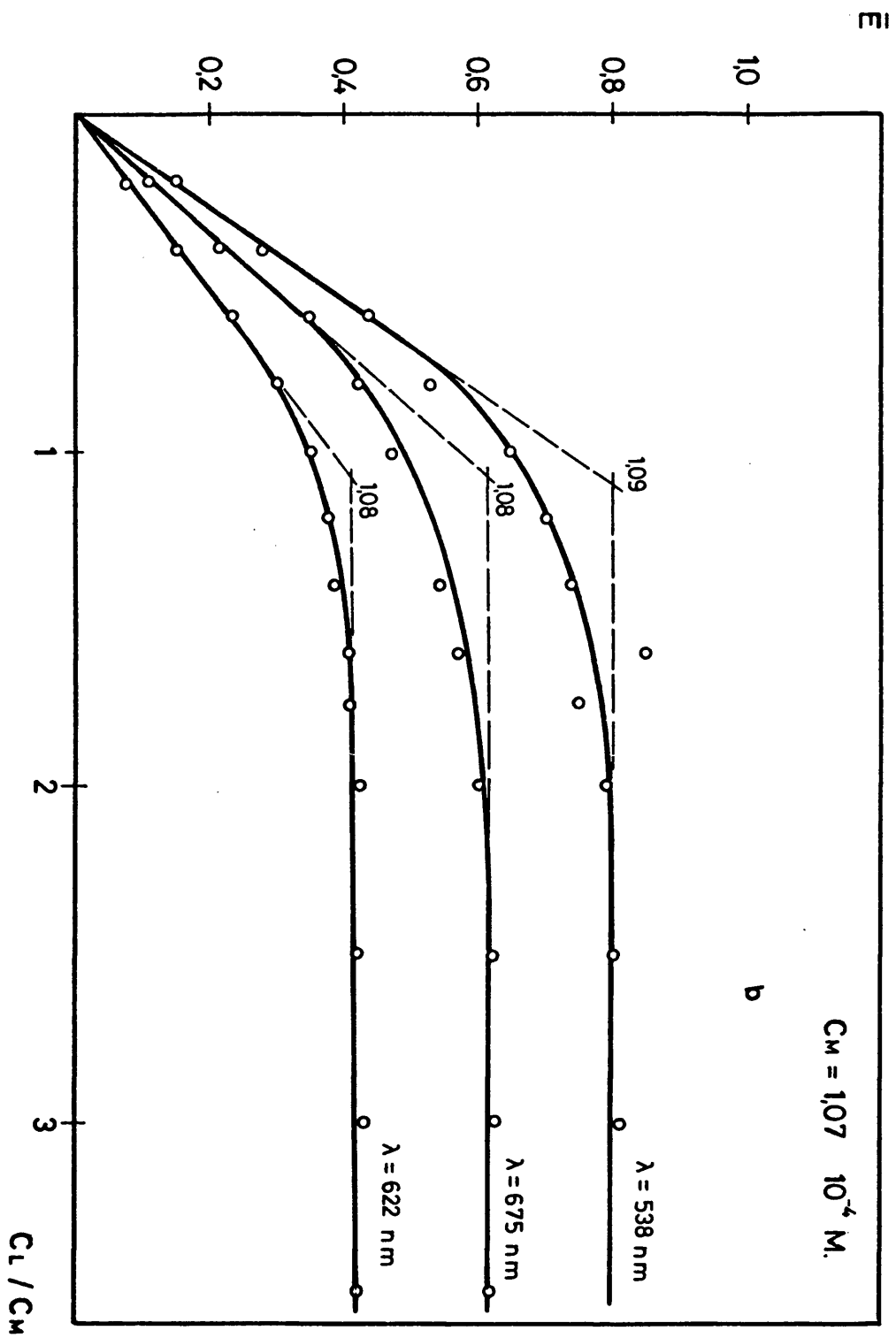


Fig. 8

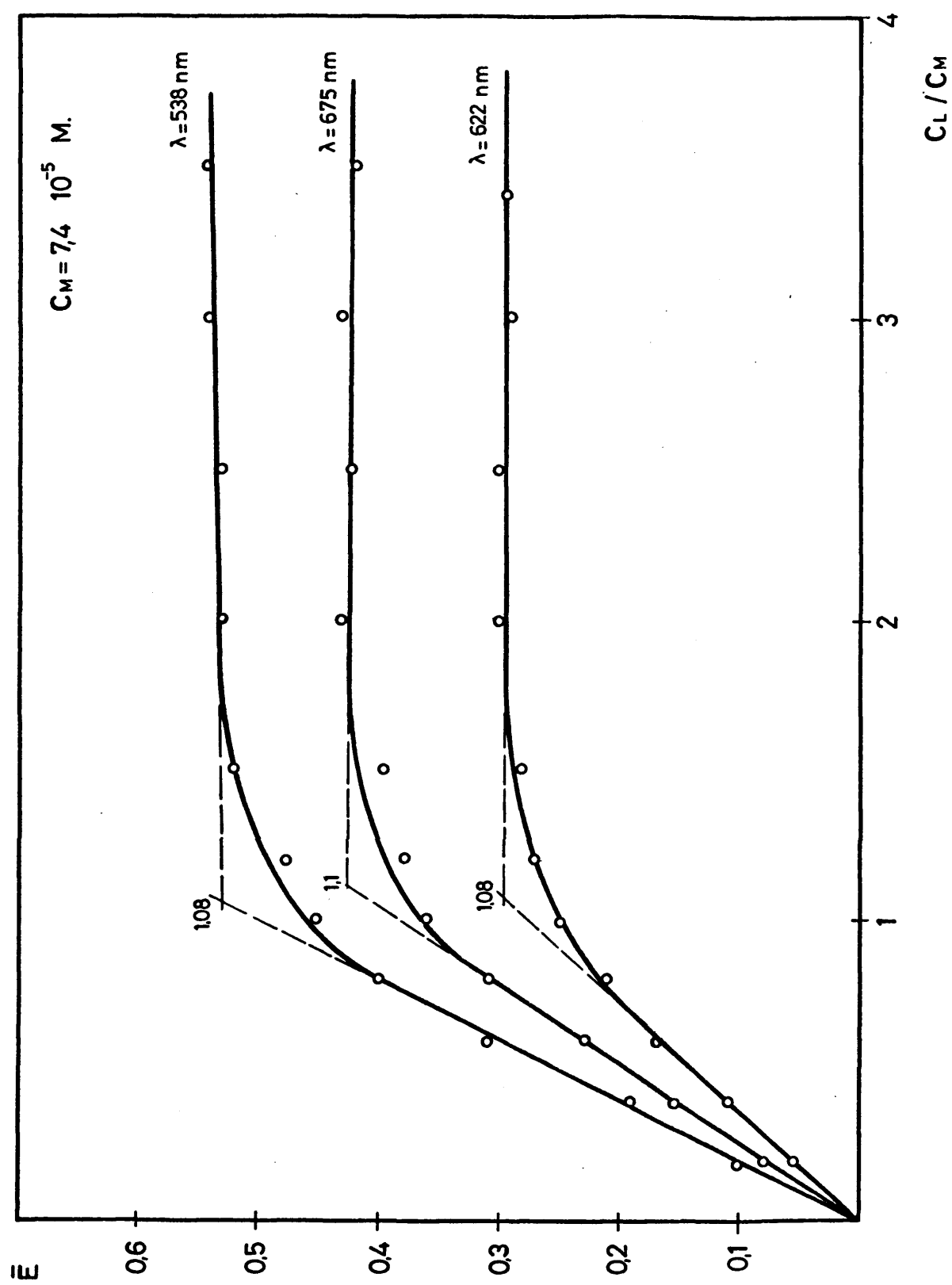


Fig. 9

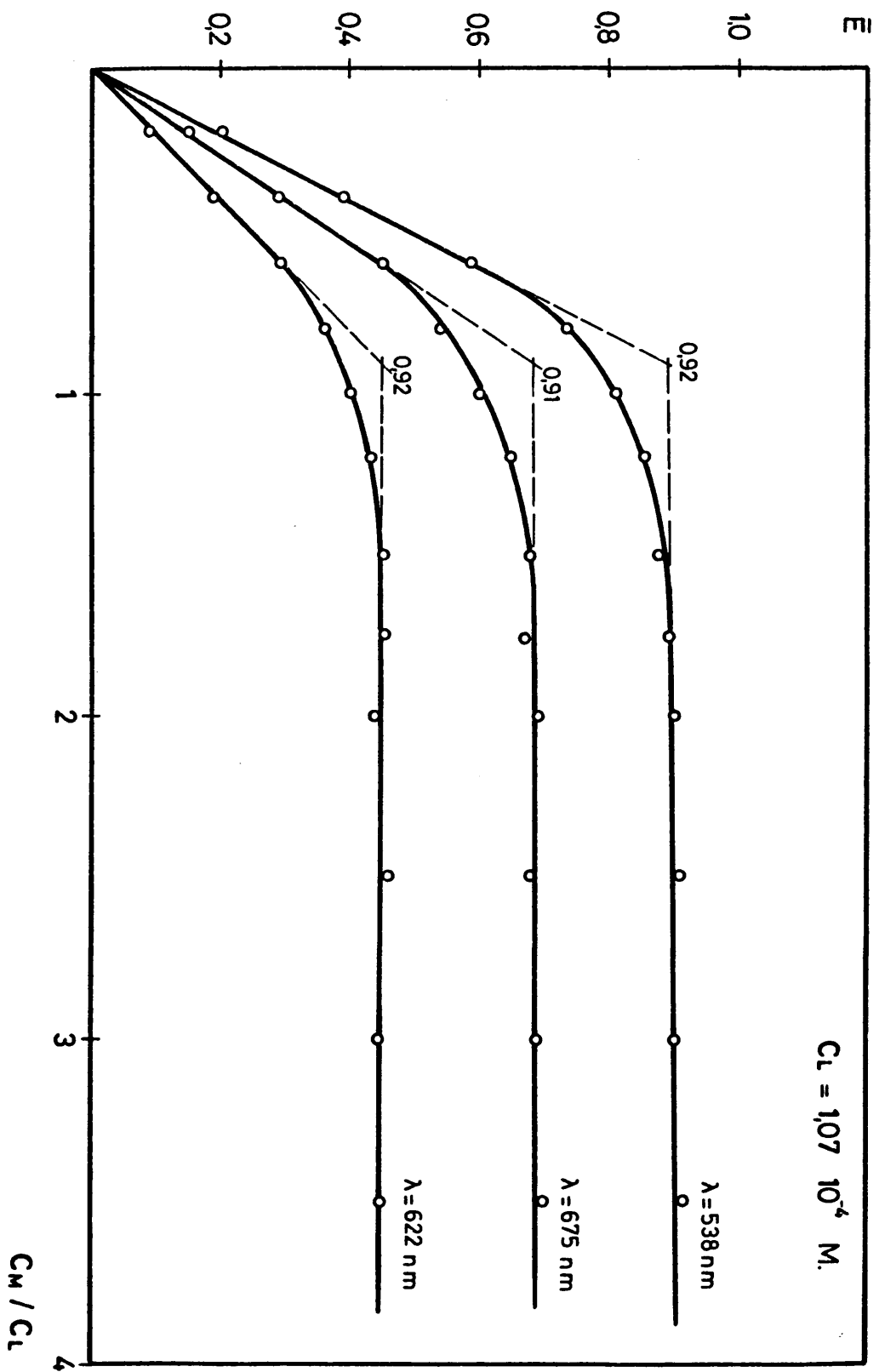


Fig. 10

En las Fig. 8 y 9 se han representado las absorbancias obtenidas en función de la relación molar C_L/C_M , para cada una de las dos concentraciones constantes de catión ensayadas y las tres longitudes de onda mas características. En todos los casos, se observan gráficas paralelas al eje de abscisas para relaciones molares ligeramente superiores a uno. El punto de corte de cada una de las gráficas a las diferentes longitudes de onda y para las dos concentraciones de metal se obtiene para una relación C_L/C_M aproximadamente igual a 1,09.

Por el contrario , en la Fig. 10, en que se ha representado los valores de absorbancias, a las tres longitudes de onda estudiadas, frente a la relación C_M/C_L , se obtiene el punto de corte en todos los casos para una relación $C_M/C_L = 0,92$.

A la vista de los resultados obtenidos, para las tres series de matraces preparadas, tanto manteniendo la concentración de ión metálico constante como la de ligando, llegamos a la conclusión de que la estequiometría del complejo binario Nb-Clorofosfonazo III es 1:1, y que, por consiguiente, su fórmula general será del tipo ML.

2.2.- Método de las variaciones continuas isomolares.

La aplicación de este método para la determinación de la estequiometría del complejo Nb-Clorofosfonazo III

fué realizada según el procedimiento siguiente: se prepararon tres series de matraces siguiendo el método espectrofotométrico general y asegurando el cumplimiento de la condición básica, expuesta en el método de Job, de que $C_L + C_M = \text{cte.}$ La fracción molar de Nb(V) se hizo variar de 0,1 en 0,1 unidades. Los ensayos se realizaron para tres concentraciones totales diferentes cuyos valores fueron: $C_T = 1,07 \cdot 10^{-4} \text{M.}$; $C_T = 2,14 \cdot 10^{-4} \text{M.}$; $C_T = 0,53 \cdot 10^{-4} \text{M.}$

En la práctica se mezclaron soluciones equimoleculares del metal y del ligando (x ml. de solución de Nb(V) y (1-x) de la solución de ligando) de concentraciones: $1,07 \cdot 10^{-3} \text{M.}$, $2,14 \cdot 10^{-3} \text{M.}$ y $0,53 \cdot 10^{-3} \text{M.}$ Las medidas de absorbancia se efectuaron frente a los respectivos blancos de reactivo y a las longitudes de onda de 675 y 622 nm. respectivamente. Los resultados obtenidos se representaron gráficamente en función de la fracción molar de Nb(V) en las Fig. 11, 12, 13. Tales gráficas ponen de manifiesto que el complejo es de estabilidad moderada en las condiciones de determinación. Por ello, fué necesario, para el establecimiento de la relación estequiométrica, proceder a la extrapolación de las ramas de las funciones representadas.

Todas las gráficas muestran que la "ordenada de Job" es máxima cuando la fracción molar de Nb(V) es próxima a 0,5, lo que corresponde a una relación metal/ligando 1:1. Este resultado comprueba el obteni-

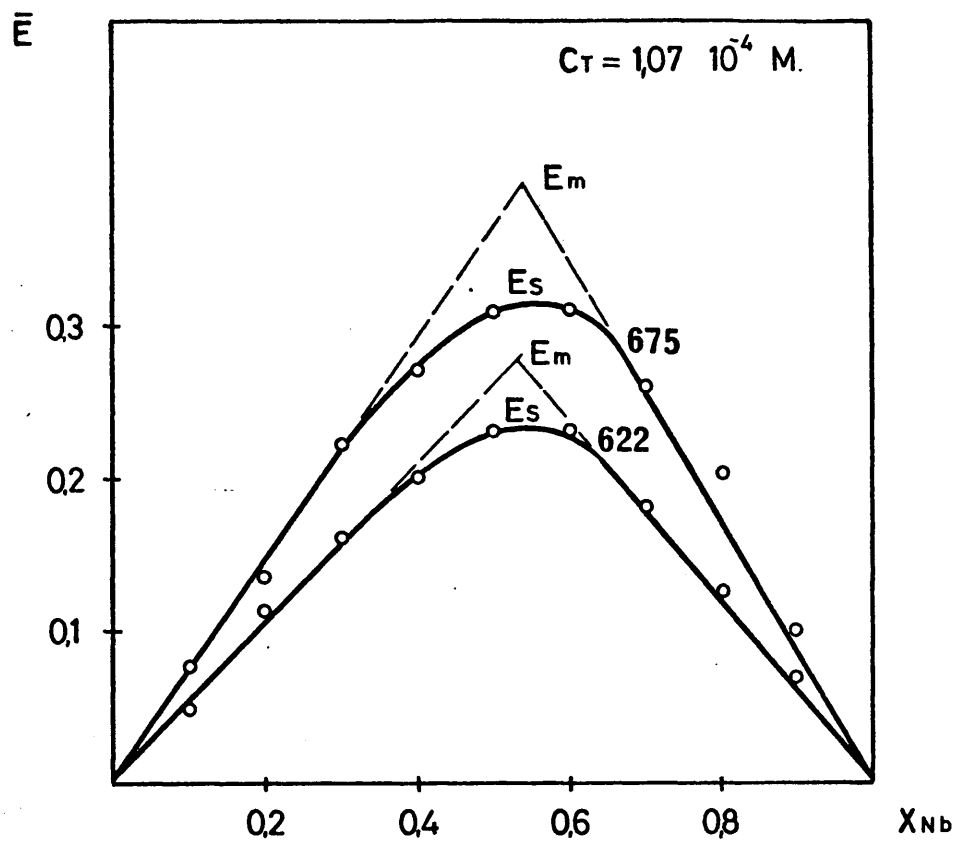


Fig. 11

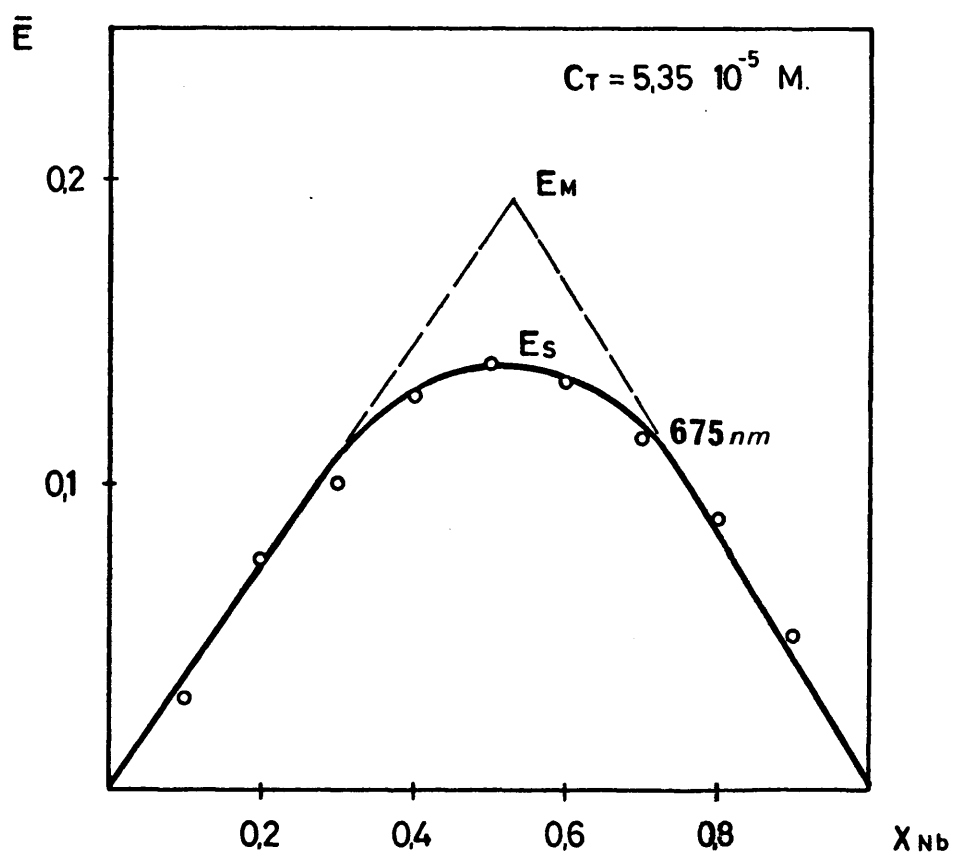


Fig. 12

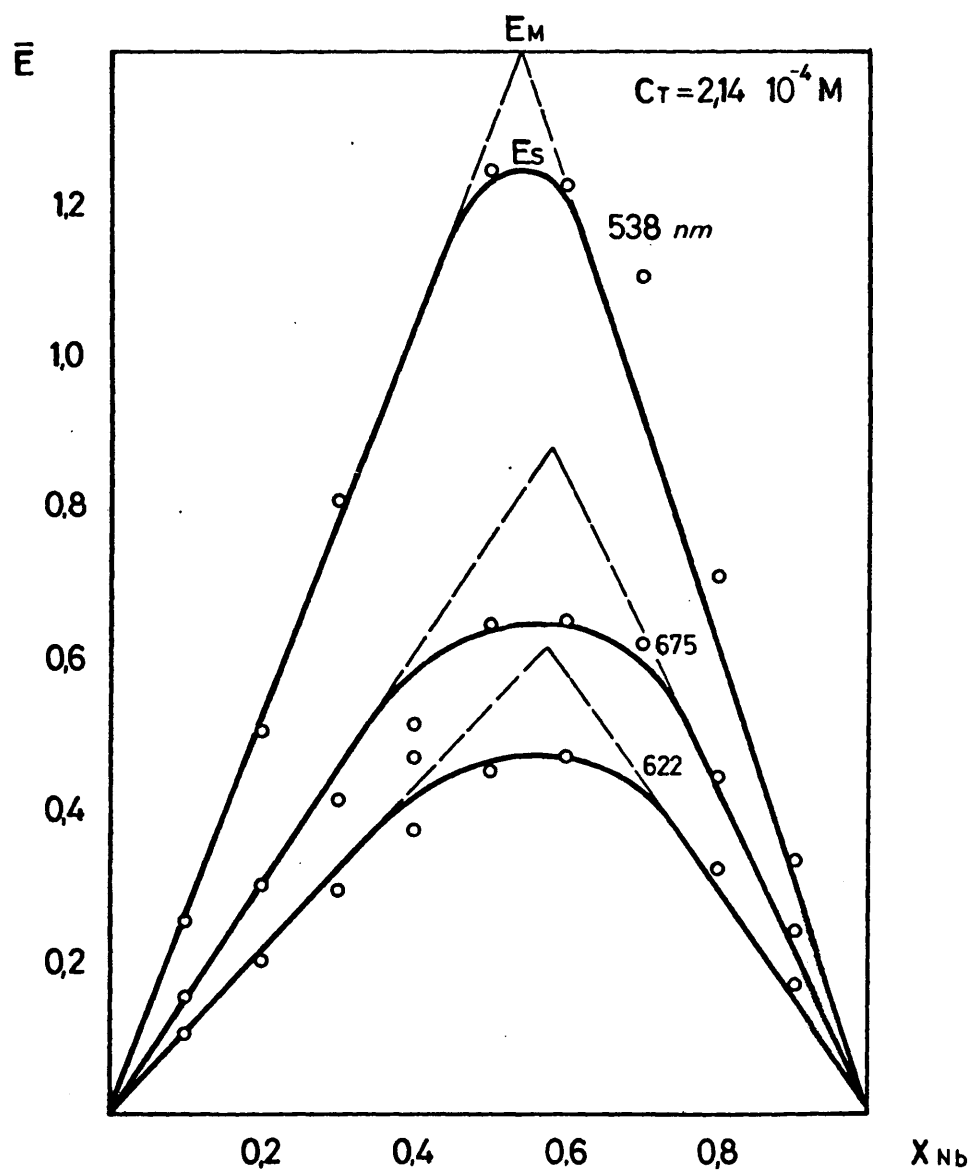


Fig. 13

do por el método anterior de la relación molar.

2.3.- Método de la relación de pendientes.

El método de la relación de pendientes para la determinación de la estequiometría del complejo Nb(V)-Clorofosfonazo III, se llevó a cabo preparando dos series de disoluciones del complejo, en las cuales, para evitar la disociación del mismo (ó conseguir que ésta sea despreciable) se mantuvo fijo y en exceso uno de los componentes y se adicionó el otro con pequeños incrementos de concentración en cada una de las diferentes disoluciones.

Para la preparación de las muestras de la primera serie, se tomaron concentraciones variables de Clorofosfonazo III desde $0,21 \cdot 10^{-4} \text{M.}$ a $1,07 \cdot 10^{-4} \text{M.}$ y se empleó en todas las muestras, una concentración molar de Nb(V) igual a $2,14 \cdot 10^{-4} \text{M.}$

De manera análoga se preparó la segunda serie, pero manteniendo, en cada una de las disoluciones, la concentración de Clorofosfonazo III constante e igual a $2,14 \cdot 10^{-4} \text{M.}$ La variación de la concentración de Nb(V) se estudió para el intervalo $(0,21-1,07) \cdot 10^{-4} \text{M.}$

Las absorbancias de las disoluciones obtenidas, filtradas frente a su respectivo blanco de reactivo, se midieron a las longitudes de onda de 675 y 622 nm. respectivamente, y los resultados obtenidos para ambas

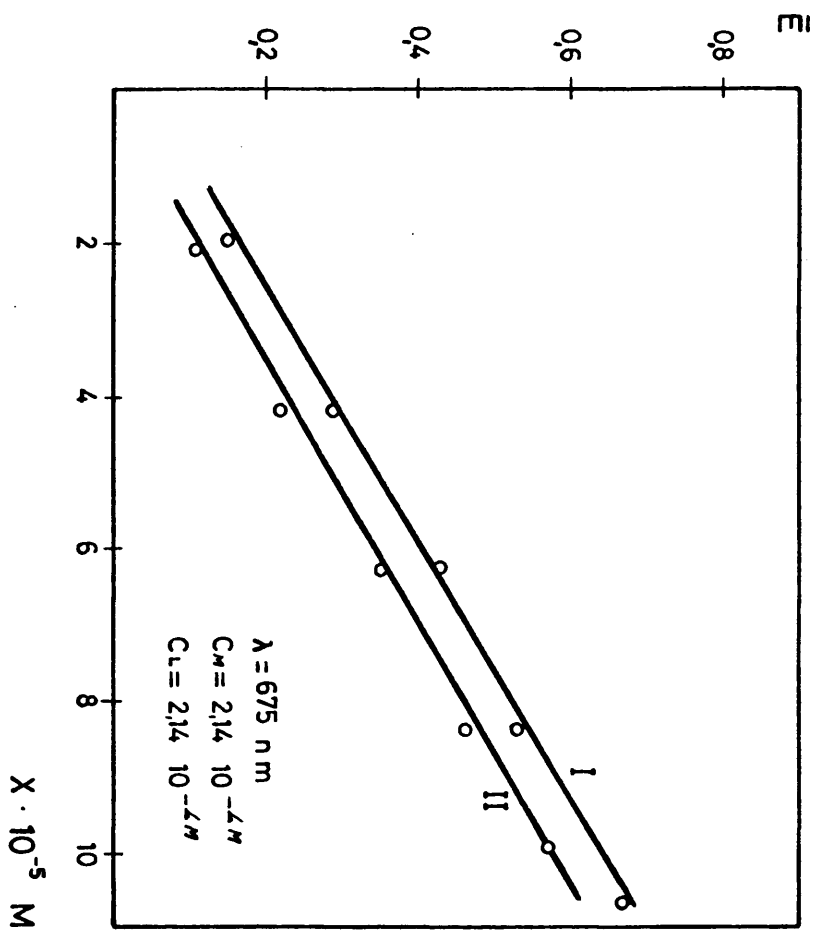


Fig. 14

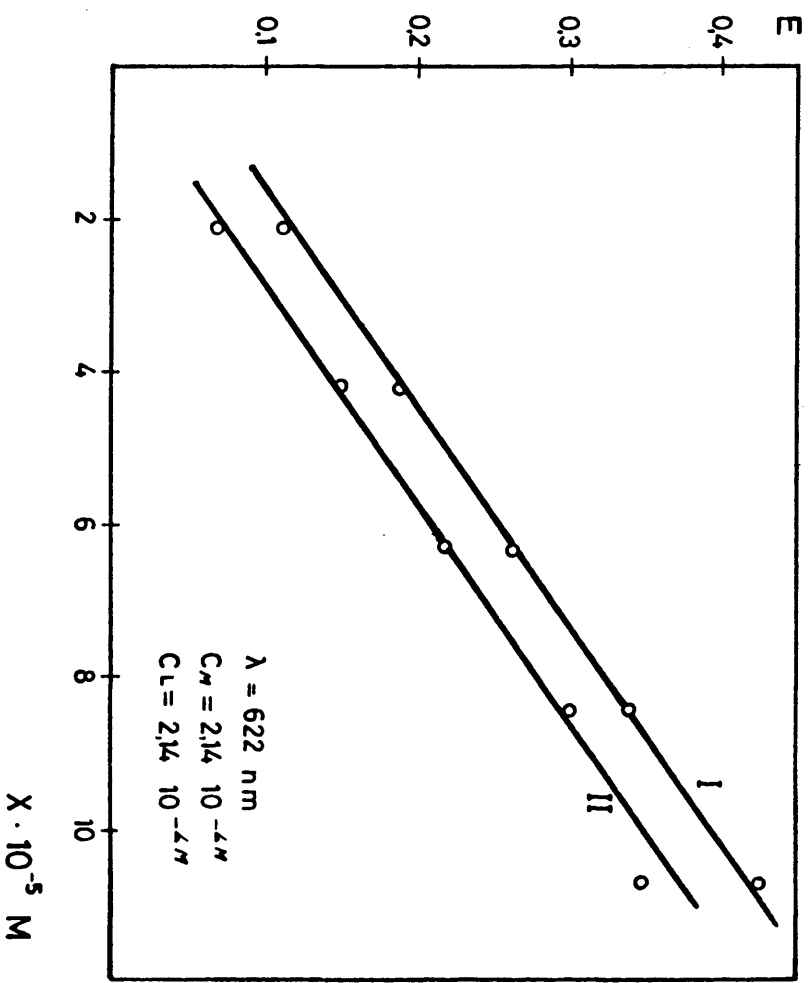


Fig. 15

series se representaron graficamente las absorbancias frente a la concentración molar del componente variable (Fig. 14 y 15). Se obtuvieron dos líneas rectas paralelas para cada longitud de onda.

El valor de la relación entre las pendientes de las dos rectas. $E = f(L)$ y $E = f(M)$ (que como hemos dicho son practicamente paralelas para las dos longitudes de onda estudiadas de 675 y 622 nm) es de 1,02, siendo las relaciones inversas 0,98. La interpretación de ambas figuras está de acuerdo con los datos obtenidos por los métodos anteriores (relaciones molares y variaciones continuas isomolares), ya que todos ellos nos indican la existencia de una sola especie compleja, de estequiometría ML.

2.4.- Método de las rectas de Asmus.

Los resultados experimentales obtenidos al aplicar al sistema Nb(V)-Clorofosfonazo III el método de la relación molar en la serie en que se mantiene fija la concentración de Nb(V) y se varía la de reactivo (Fig. 8), pueden utilizarse, para obtener una evidencia ulterior de la naturaleza estequiométrica de las especies complejas formadas en solución en el sistema considerado.

La aplicación a dichos resultados del método de las rectas de Asmus, en el intervalo de concentraciones

adecuado, ofrece esta posibilidad.

La utilización del método consiste en representar, como se ha explicado en la parte teórica, las medidas de $1/E$ (de una serie de disoluciones donde se ha variado v gradualmente) frente a $1/V^n$ en un intervalo donde se cumpla que $C_M \approx [M]$ (o bien $[ML]_n \approx 0$).

Los valores dados a "n" en nuestro caso han sido: 0,5, 1, 2 y 3 correspondientes a las estequiometrías M_2L , ML , ML_2 , y ML_3 .

El tratamiento de los resultados obtenidos por el cálculo y los valores calculados para la ordenada y la abscisa de Asmus se recogen en la Tabla XIV. La representación gráfica de estos datos " $1/E$ " frente a $(1/V^n)$ aparecen en la figura 16.

La interpretación de estos resultados gráficos indican claramente que el sistema Nb(V)-Clorofosfonazo III, forma un complejo de relación estequiométrica 1:1, por cuanto únicamente para el valor $n=1$ se obtiene una línea recta.

En resumen, a la vista de los resultados obtenidos mediante la aplicación de los diversos métodos utilizados para la determinación de estequiometrías de complejos: relaciones molares, variaciones continuas isomolares, relación de pendientes y método de las rectas de Asmus, podemos asegurar que la relación estequiométrica del complejo en estudio Nb(V)-Clorofosfonazo III es 1:1, fórmula que es ratificada por todos los métodos utilizados.

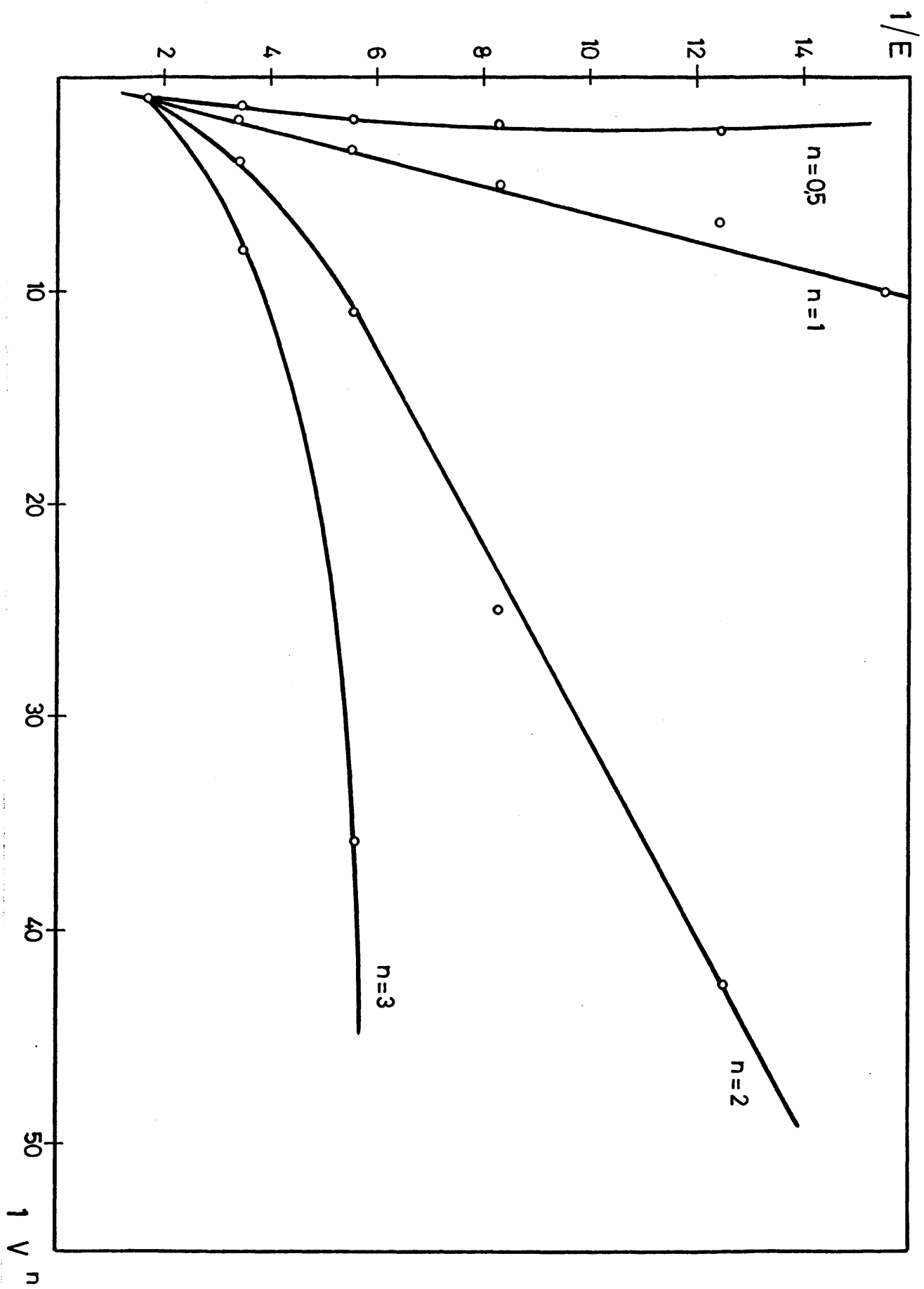
Antes de abandonar este punto de la estequiometría

del complejo es interesante hacer notar que los métodos de relaciones molares, relación de pendientes y variaciones continuas proporcionan relaciones experimentales Nb(V):Clorofosfonazo III de 1:1,09. Esto es atribuible a la falta de pureza del reactivo "Clorofosfonazo III" utilizado; de la relación observada se puede deducir que el contenido en impurezas inertes del reactivo es del orden del 9%. A esta misma conclusión se llegó utilizando este mismo reactivo para la determinación espectrofotométrica de Ti(IV) (89).

TABLA XIV

Aplicación del método de las rectas al estudio de la estequiometría del complejo Nb(V)-Clorofosfonazo III.

ml Reactivo V	$1/V^n$				E	1/E
	n=0,5	n=1	n=2	n=3		
0,05	4,47	20	400	8000	0,02	44,4
0,10	3,16	10,0	100	1000	0,06	16,6
0,15	2,58	6,6	44	295	0,08	12,5
0,20	2,23	5,0	25	125	0,12	8,3
0,30	1,82	3,3	11	37	0,18	5,5
0,50	1,41	2,0	4	8	0,29	3,4
1,0	1,00	1,0	1	1	0,57	1,7

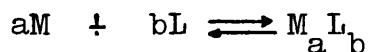


III.3.- CALCULO DE LA CONSTANTE DE ESTABILIDAD.

3.1.- Teoría general.-

A partir de la gráfica de variaciones continuas isomolares es posible calcular el grado de disociación, α , del correspondiente complejo y a partir del mismo determinar la constante de estabilidad aparente y condicional.

Consideremos una vez más el equilibrio general:



El valor de α se obtiene sobre la curva de variaciones continuas correspondientes (Fig. 11-12-13) por la relación:

$$\alpha = \frac{E_m - E_s}{E_m}$$

E_m = Valor de la absorbancia máxima obtenida en el punto de intersección de las dos ramas de la función extrapolada.

E_s = Absorbancia experimental obtenida en el punto correspondiente a la relación estequiométrica.

Una vez obtenido el grado de disociación podemos expresar la constante de inestabilidad del complejo por la ecuación:

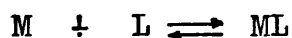
$$K_{a,b} = \frac{[a \alpha c_o]^a [b \alpha c_o]^b}{(1-\alpha) c_o}$$

Si $a=b=1$, como es el del caso del complejo que nos ocupa, la expresión de K adopta la fórmula:

$$K_{11} = \frac{c_o \alpha^2}{1-\alpha}$$

Empleando las diferentes curvas experimentales de variaciones continuas isomolares, obtenidas manteniendo constantes diversos valores de la concentración total, podemos hallar varios valores de la constante de estabilidad aparente y condicional del complejo.

Consideremos ahora el equilibrio más sencillo de complejación.



Su constante de estabilidad vendrá dada por:

$$K_{11} = \frac{[ML]}{[M][L]} = \frac{[ML]}{(C_M - [ML])(C_L - [ML])} = \frac{x}{(a-x)(b-x)}$$

x = Concentración libre de complejo formado.

a = Concentración de catión empleada.

b = Concentración de ligando empleada.

Si consideramos las funciones experimentales obtenidas midiendo la absorbancia de dos series de disoluciones isomolares de distinta concentración total C_T , cada

paralela al eje de abscisas nos suministrará un valor de la absorbancia \bar{E} (ordenada) que corresponde a una misma concentración de complejo libre $[ML] = x$. Como evidentemente la constante de equilibrio correspondiente al complejo ML es la misma en ambos sistemas, para cada valor de absorbancias \bar{E} podemos aplicar K a los dos sistemas, teniendo:

$$K_{11} = \frac{x}{(a_1 - x)(b_1 - x)} \quad (2) \quad K_{1,1} = \frac{x}{(a - x)(b - x)} \quad (3)$$

$$\frac{x}{(a_1 - x)(b_1 - x)} = \frac{x}{(a - x)(b - x)} ; \quad x = \frac{ab - a_1 b_1}{(b + a) - (b_1 + a_1)}$$

siendo:

a_1 y a - Concentraciones de catión empleadas para las dos series.

b_1 y b - Concentraciones del ligando empleadas para las dos series.

Sustituyendo x en la expresión (2) ó (3) podemos obtener el valor de K_{11} . Este método ha sido propuesto por Mukherji, Banerji y Dey (90,91).

La constante de inestabilidad del complejo, en las condiciones óptimas de formación del mismo, puede ser también calculada aprovechando la curvatura de las gráficas de relaciones molares (92) .

Si el complejo no estuviese disociado, obtendríamos dos líneas rectas que se cortarían en el punto correspondiente a la relación estequiométrica del comple-

jo; pero si el complejo tiene grado de disociación apreciable, aparece una curvatura debida a una formación del complejo incompleta. La cuantía de esta curvatura para la relación estequiométrica Metal/Ligando permite el cálculo de la constante de estabilidad o inestabilidad aparente del complejo formado. Si C_M (ó C_L) son las concentraciones analíticas del componente cuya concentración permanece constante, y todo se transforma en especie compleja $M_a L_b$, la concentración del mismo será C_M (ó C_L) y E_m sería la absorbancia correspondiente a $M_a L_b$ (especie compleja formada). E_m representa también la absorbancia de un complejo de moderado grado de disociación, cuando se mide en presencia de un gran exceso de catión ó reactivo.

En cualquier punto donde la formación del complejo sea incompleta se tendrá:

$$[M_a L_b] = C_M \frac{E_s}{E_m} = C_L \frac{E_s}{E_m}$$

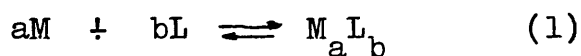
respectivamente, según sea C_M ó C_L la que se mantenga constante, siendo E_s = Absorbancia experimental medida en una disolución de concentración C_M (ó C_L) en tales condiciones.

Si C_M (ó C_L) son las concentraciones analíticas utilizadas, podemos hallar la concentración de catión y ligando libres en el equilibrio a partir de la cantidad de complejo ML formado. Sustituyendo estos valores en la expresión de la constante correspondiente al equilibrio considerado, se puede determinar el valor de

la constante aparente y condicional del complejo.

Otro método que también permite calcular el valor de la constante aparente de un equilibrio de formación de complejos es el denominado "Método de las absorban-
cias proporcionales". Este método, propuesto por Bude-
sinsky (93), permite, además, diferenciar entre el tipo
de complejo 1:1 y el 2:2.

Suponiendo de nuevo la reacción general de comple-
jación:



la constante aparente del complejo vendrá dada por

$$K_{a,b} = \frac{[M_a L_b]}{[M]^a [L]^b} \quad (2)$$

Si, para simplificar, llamamos "ML" a la concentra-
ción de complejo y "M" y "L" las existentes de catión y
ligando en equilibrio, partiendo de una concentración
inicial C_L y C_M podemos escribir.

$$K_{a,b} = [ML] (C_M - a[ML])^{-a} (C_L - b[ML])^{-b} \quad (3)$$

Ahora bien, las expresiones de la ecuación (3) se-
rán diferentes según cual sea el tipo de complejo que se
forme: complejo 1:1, $K_{1,1}$; complejo 1:2, $K_{1,2}$ y complejo
2:2, $K_{2,2}$.

El autor (93) propone trabajar con dos concentra-
ciones de metal ($C_M = 1.10^{-5}$ y $C_M = 2.10^{-5}M$); sustituyendo es-
tos valores en las expresiones de las constantes $K_{1,1}$,
 $K_{1,2}$ y $K_{2,2}$ y dando valores arbitrarios a $[ML]$ se ob-
tiene una dependencia entre $K_{n,m}$ y $[ML]$ tal como se
muestra en la figura 17 donde se ve para cada constan-

te de formación $K_{1,1}$ (curvas 17-1 y 17-4), $K_{1,2}$ (curvas 17-2 y 17-5) y $K_{2,2}$ (curvas 17-3 y 17-6) su dependencia con la concentración de complejo formado a los valores preestablecidos por Budesinsky para C_M : $1.10^{-5}M$ (curvas 1,2 y 3) y $2.10^{-5}M$ (curvas 4,5 y 6).

A partir de la relación entre las dos curvas representadas para los dos valores de la concentración analítica de M: C_1^M y C_2^M y de las diferentes expresiones matemáticas de las constantes Budesinsky tabuló (93) la dependencia del $\log K_{1,1}$, $\log K_{1,2}$ y $\log K_{2,2}$ con respecto a la relación de concentraciones en complejo correspondientes $[ML]_2/[ML]_1$.

Puesto que según la ley de Beer una relación de concentraciones es la misma que la relación de absorbancias, para llevar a la práctica el método basta preparar dos muestras en las que C_L y C_M estén en proporción estequiométrica (utilizando $C_M=1.10^{-5}$ y $C_M=2.10^{-5}$) y calcular a continuación la relación de absorbancias entre ambas medidas. Al llevar el valor de esta relación E_2/E_1 a la Tabla proporcionada por el autor (93) se obtiene el valor de la constante del sistema.

Como hemos apuntado el método también permite clasificar los complejos en 1:1 y 2:2, siempre que los complejos sean débiles ($K_{1,1} < 10^5$ y $K_{2,2} < 10^{15,6}$), por cuanto su dependencia con ML es diferente (Ver Fig. 17).

Desgraciadamente el método de Budesinsky no pudo aplicarse en nuestro trabajo a la determinación de la constante del sistema Nb-Clorofosfonazo III. En efecto, las mencionadas tablas de Budesinsky están tabuladas solo para concentraciones analíticas del metal muy pequeñas

(1 y $2 \cdot 10^{-5} \text{ M}$). Para tales concentraciones en Nb(V) la sensibilidad limitada de la reacción con Clorofosfonazo III ($\epsilon = 6,3 \cdot 10^3 \text{ l. mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) determina que se obtengan valores de las absorbancias extremadamente bajos y en consecuencia afectados de un gran error espectrofotométrico.

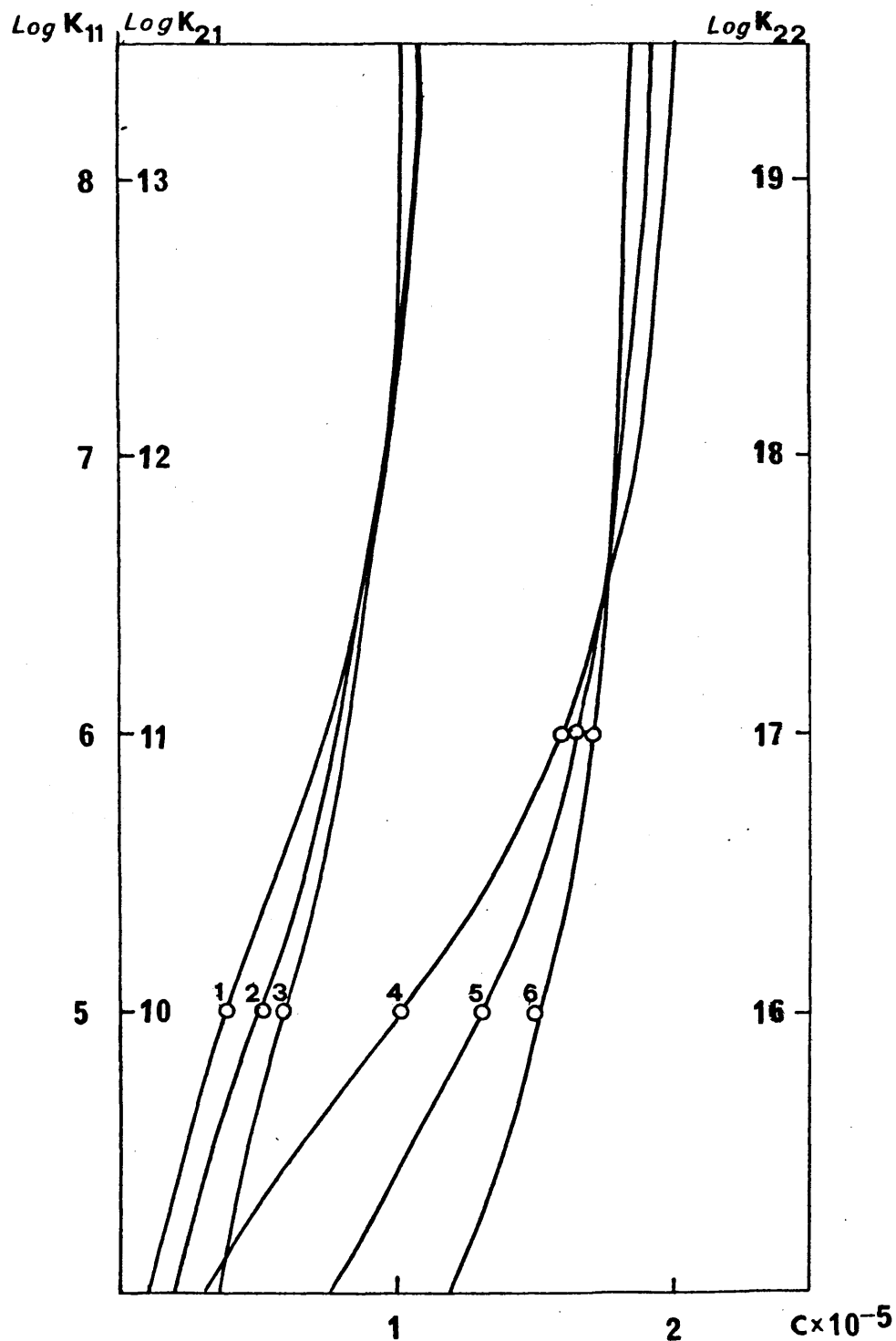


Fig.17

3.2.- Determinación experimental de la constante condicional de estabilidad del complejo Nb(V)-Clorofosfonazo III.

La determinación de la constante de disociación aparente (y la de formación) para el complejo binario Nb-Clorofosfonazo III, objeto de estudio, se llevó a cabo a partir de las gráficas de variaciones continuas isomolares, de los resultados de las experiencias utilizando el método de relaciones molares y finalmente el método de las dos series isomolares de igual absorbancia de Mukerji.

- A partir de las gráficas de variaciones continuas isomolares se calculó el grado de disociación del complejo y, en función de éste, la constante de inestabilidad del mismo, según el método expuesto anteriormente. Utilizando dicha técnica de cálculo y partiendo de los valores de E_m y E_s deducidos de las figuras 11, 12 y 13 se determinó el valor del grado de disociación, α , según:

$$\alpha = \frac{E_m - E_s}{E_m}$$

El valor medio de todos los valores hallados por este método para el grado de disociación del complejo Nb(V)-Clorofosfonazo III fué de 0,12.

Puesto que la estequiometría del complejo es 1:1, sustituyendo cada valor individual obtenido para α en la expresión:

$$K_{1,1} = \frac{c_0 \alpha^2}{1 - \alpha}$$

y haciendo el cálculo correspondiente, se han hallado los valores de la constante aparente de disociación o inestabilidad del complejo en estudio. Dichos valores obtenidos para diversas concentraciones totales y a diferentes longitudes de onda pueden verse en la Tabla XV.

- A partir de las gráficas de relaciones molares, se calcularon las concentraciones de complejo, catión y ligando coexistentes en el equilibrio en el punto de composición estequiométrica $C_M:C_L = 1:1$. Para ello se utilizaron las medidas de las absorbancias reales observadas en el punto de intersección de las dos ramas (obtenido por extrapolación de las representaciones de las absorbancias frente a la relación molar) y las de las absorbancias límites en dicho punto (valor máximo que se obtiene cuando se mide en presencia de un gran exceso de Nb(V) ó Clorofosfonazo III; Ver figuras 8,9 y 10)

Utilizando los valores obtenidos en cada gráfica para

$$[ML]_c = C_M \frac{E_s}{E_m} = C_L \frac{E_s}{E_L}$$

se calcularon las concentraciones respectivas de complejo, catión y ligando libres para la relación estequiométrica y, sustituyendo dichos valores en la ecuación de la ley de acción de masas:

$$K_{1,1} = \frac{[M][L]}{[ML]} = \frac{(C_M - [ML])^2}{[ML]}$$

se llevó a cabo la determinación de las constantes de formación aparentes y condicionales de formación del complejo. En la Tabla XV se dan los valores de $pK = -\lg K_{1,1}$

encontrados por esta técnica para diversos valores de C_M y C_L y para distintas longitudes de onda.

- A partir de las gráficas de variaciones continuas isomolares, obtenidas manteniendo constantes dos valores diferentes de la concentración total ($C_T = 1,07 \cdot 10^{-4}$ M y $2,14 \cdot 10^{-4}$ M. Ver figuras 11 y 13), se aplicó el método de Mukerji. Se trazó la paralela al eje de abcisas para un valor de la absorbancia $E=0,25$ (considerando la longitud de onda de 675 nm) y se calculó la concentración de complejo (común para ambas concentraciones totales), y de catión y ligando empleadas en las dos series. A partir de los valores obtenidos se determinó el valor de la constante aplicando la fórmula:

$$K_{11} = \frac{[ML]}{(a - [ML])(b - [ML])}$$

CONCLUSION.-

Como puede verse en la Tabla XV, los valores de pK obtenidos aplicando el método de relaciones molares, tanto para C_L / C_M como para C_M / C_L , y el de variaciones continuas son bastante concordantes. Sin embargo el valor del pK obtenido mediante el método de Mukerji difiere bastante a los obtenidos aplicando los métodos anteriores.

TABLA XV

Cálculo de los valores del pK del sistema Nb(V)-Clorofosfonazo III, en medio clorhídrico 2,4 M.

METODO EMPLEADO	CONCENTRACION EMPLEADA	pK _i	λ nm.
Variaciones Continuas	C _T = 2,14 10 ⁻⁴ M	5,32	675 nm.
	C _T = 2,14 10 ⁻⁴ M	5,39	622 nm.
	C _T = 1,07 10 ⁻⁴ M	5,70	675 nm.
	C _T = 1,07 10 ⁻⁴ M	5,86	622 nm.
	C _T = 5,35 10 ⁻⁵ M	5,49	675 nm.
Relación Molar	C _L = 1,07 10 ⁻⁴ C _M = variable	5,80	675 nm.
	C _L = 1,07 10 ⁻⁴ C _M = variable	5,50	622 nm.
	C _M = 7,4 10 ⁻⁵ C _L = variable	5,93	675 nm.
	C _M = 7,4 10 ⁻⁵ C _L = variable	5,72	622 nm.
	C _M = 1,07 10 ⁻⁴ C _L = variable	5,30	675 nm.
	C _M = 1,07 10 ⁻⁴ C _L = variable	5,74	622 nm.
	C _T = 1,07 10 ⁻⁴ M	4,7	675 nm.
	C _T = 2,14 10 ⁻⁴ M		
Método de Mukerji			

$$(a) \bar{pK} \pm 3\bar{S} = 5,61 \pm 0,66$$

(a) En el cálculo del pK se ha rechazado el valor 4,7 obtenido por el método de Mukerji, según el criterio de rechazo 4d.

III.4.- CARACTERISTICAS ANALITICAS DE LA REACCION COLOREADA.

4.1.- Curva de calibrado: Cumplimiento de la ley de Beer. Sensibilidad y Precisión.

Para verificar el rango de concentraciones en el cual el complejo coloreado se ajusta a la ley de Beer se preparó una serie de muestras en matraces aforados de 10 ml con concentraciones variables de Nb(V), utilizando en todas ellas Clorofosfonazo III en cantidad fija y en exceso ($C_L = 2C_M$, siendo C_M la máxima cantidad de Nb(V) ensayada)

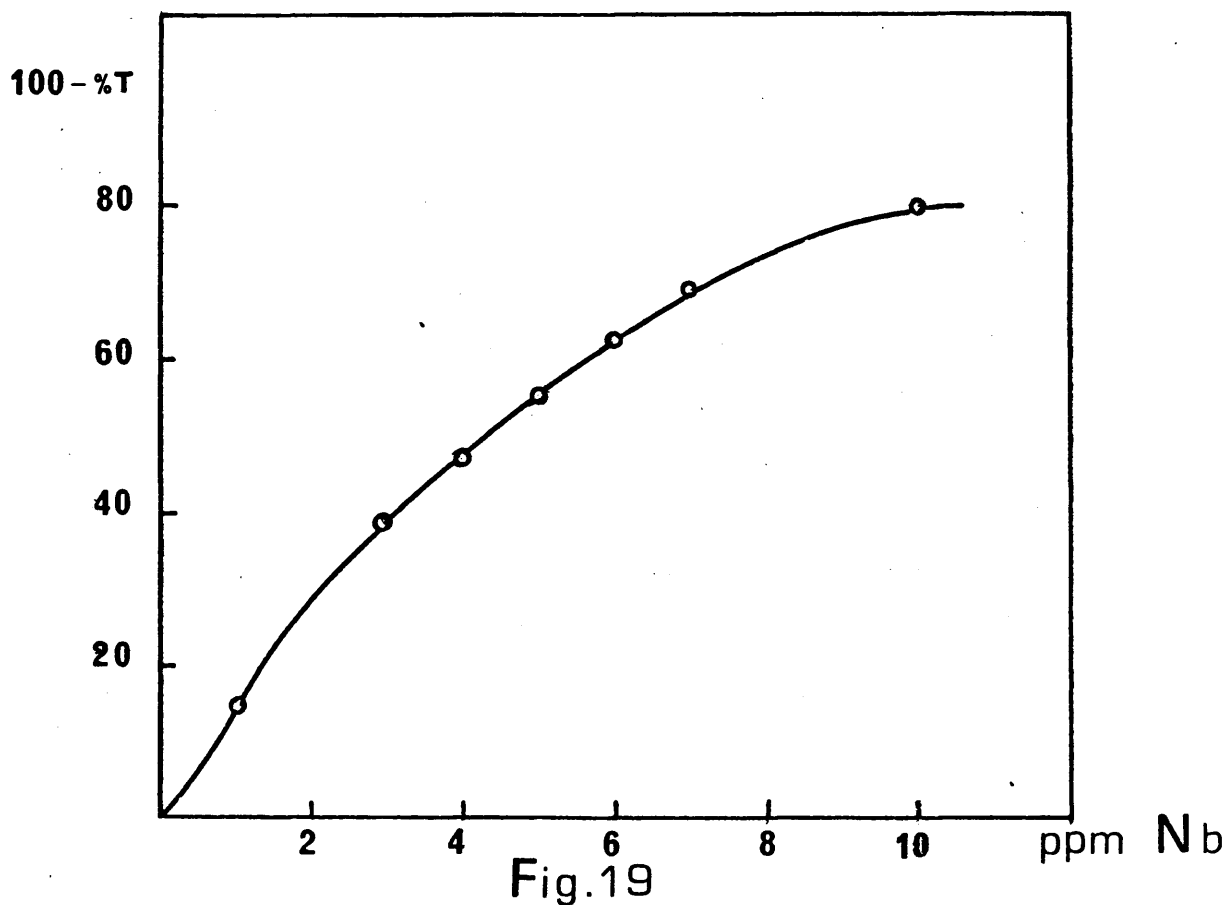
Las medidas de las absorbancias se realizaron a una longitud de onda de 675 nm, en un medio 2,4 M de ácido clorhídrico y al 20% en acetona. Para asegurar el desarrollo del color estas medidas se realizaron veinte minutos después de adicionar el reactivo, empleando como "blanco" una solución del reactivo en las mismas condiciones exenta de Nb(V). Los resultados de tales mediciones se representaron graficamente en función de la concentración de Nb(V) y como puede verse en la figura 18, el complejo coloreado Nb-Clorofosfonazo III se ajusta a la ley de Beer para un intervalo de concentración $1,07 \cdot 10^{-5}$ - $1,28 \cdot 10^{-4}$ M. (es decir de 1 a 12 ppm de Nb).

La sensibilidad de la determinación a la longitud de onda de 675 nm, expresada en términos del coeficiente de extinción molar $\epsilon = \bar{E}/l.c$, resultó ser de $(6,6 \pm 0,1) \cdot 10^3 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$.

"La línea de calibrado" pasa por el origen y ofrece un intervalo analítico lineal para la determinación de Nb entre 1 y 12 $\mu\text{g/ml}$. (Fig. 18).

La precisión, expresada en términos de la desviación típica, para 10 determinaciones análogas de 100 μg totales de Nb(V) fué de $\pm 1,6\%$. La dispersión de resultados y el cálculo de la desviación típica se dan en la Tabla XVI.

Haciendo la representación gráfica de Ringbom (ver Fig. 19) para la determinación del intervalo de concentraciones del Nb donde el error fotométrico es mínimo, la "sigmoide" correspondiente exhibe un tramo lineal entre 2 y 6 ppm de Nb.



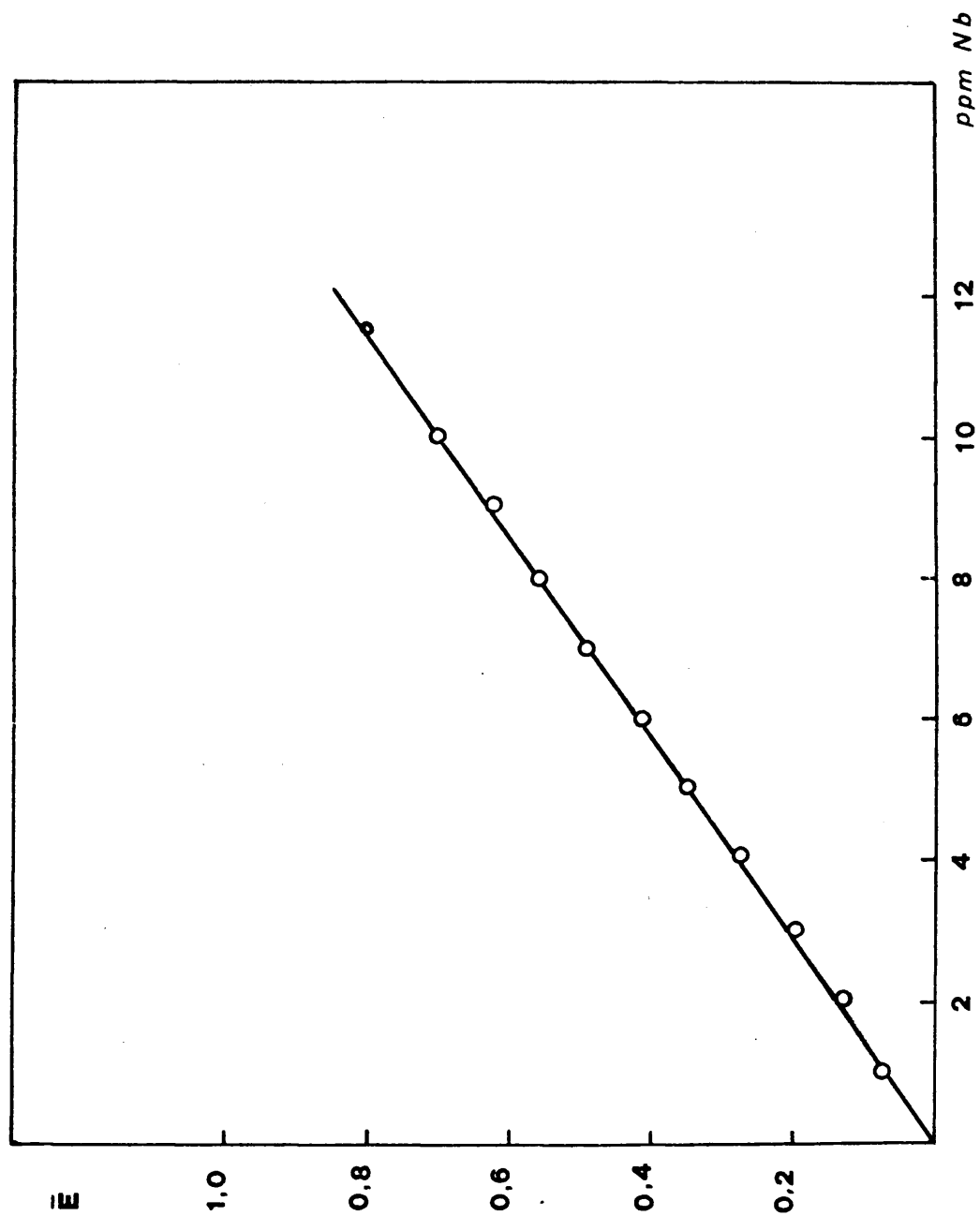


Fig 18

TABLA XVI

Precisión de las determinaciones: Desviación típica.

Abs $\lambda = 675 \text{ nm}$	$x - \bar{x}$	$(x - \bar{x})^2 \cdot 10^{-4}$	$\sigma = \left(\frac{\sum (x - \bar{x})^2}{N - 1} \right)^{1/2}$	$\sigma \%$
0,685	0,008	0,64	0,011	1,6
0,705	0,012	1,44		
0,685	0,008	0,64		
0,680	0,013	1,69		
0,710	0,017	2,89		
0,690	0,003	0,09		
0,680	0,013	1,69		
0,700	0,007	0,49		
0,705	0,012	1,44		
0,690	0,003	0,09		
<hr/>		<hr/>		
$\Sigma = 6,930$		$\Sigma = 11,1 \cdot 10^{-4}$		
$\bar{x} = 0,693$				

4.2.- Interferencias.

Como posibles elementos interferentes se eligieron, fundamentalmente, los mas comunmente asociados al Nb en aceros y aleaciones. El efecto de la presencia de estos elementos en la determinación espectrofotométrica de Nb(V) con Clorofosfonazo III se controló mediante la comparación de la absorbancia de referencia (correspondiente a una cantidad de Nb(V) de la disolución patrón) y la absorbancia de la misma cantidad de Nb(V) en presencia del elemento interferente. Los elementos interferentes elegidos fueron: Mg(II), Si(IV), P(V), Mo(VI), Fe(III), Al(III), Sb(III), Cu(II), Fe(II), Bi(III), Cr(III), Co(II), Mn(II), Ni(II), Ag(I), As(III), Pb(II), Ti(IV), Ta(V), Na(I), Ca(II), K (I) entre los cationes, y los aniones F^- , NO_3^- , $SO_4^{=}$, PO_4^{\equiv} , $C_4O_6^{6-}$.

Se ha elegido, como criterio para determinar el nivel de error máximo permisible, debido a la presencia de sustancias extrañas, el de Kirbright (94), por creerlo el más adecuado con las condiciones experimentales; así, no se considera interferencia a la sustancia que produce una variación menor que el doble de la desviación típica de la absorbancia de soluciones exentas de ellas.

Los resultados obtenidos se discuten brevemente a continuación para cada caso.

Magnesio.- Se estudia la determinación de Nb en presencia de magnesio para relaciones en peso de Nb:Mg 1:1, 1:10 y 1:100. Los resultados obtenidos

demuestran que tanto el espectro de absorción como los valores de absorbancia son idénticos a los obtenidos en la muestra de referencia hasta un contenido de Mg de 10 veces el de Nb, observándose que para concentraciones superiores se produce un decrecimiento gradual de la absorbancia.

Silicio..- La relación patrón de Si(IV) de 100 $\mu\text{g./ml}$, se preparó a partir de gel de sílice (p.a) con un contenido en yeso del 13%.

De los estudios realizados se deduce que la presencia de Si(IV) no interfiere en la determinación de Nb(V) cuando está presente en pequeñas cantidades: Nb:Si 1:0,5 . Debido a que tanto en los aceros como en las aleaciones el silicio no se suele encontrar presente en concentraciones superiores a las citadas se puede determinar Nb sin ser necesario una eliminación previa de la sílice.

Fósforo..- Se prepara una solución patrón de P(V) de 2000 ppm a partir de $\text{PO}_4\text{H}_2\text{K}$. Como se vió anteriormente en el estudio del desarrollo del complejo coloreado Nb-Clorofosfonazo III en función de la naturaleza del ácido, el ácido fosfórico inhibe el desarrollo del color. En las condiciones óptimas de trabajo se puede determinar Nb en presencia de una concentración de P(V) dos veces la del metal. Para una relación Nb:P en peso de 1:10, se produce un decrecimiento

en la medida de la absorbancia del 8%.

Molibdeno.- Se utilizó una solución de 2000 ppm de molibdeno preparada a partir de $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ para estudiar la determinación de Nb(V) en presencia de este elemento muy frecuente en las aleaciones a base de Nb, hasta una relación Nb:Mo de 1:20. Los estudios absorciométricos realizados demuestran que el Mo presente hasta una relación 1:1 no interfiere. Para concentraciones superiores se produce un aumento gradual de la absorbancia.

Aluminio .- Se prepara una solución de Al(III) a partir de $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ y se estudia la influencia de este elemento en la determinación de Nb(V) (hasta un exceso en peso de 50 veces). A la vista de los datos absorciométricos obtenidos se pone de manifiesto que a partir de una concentración de Aluminio doble que la de Nb la absorbancia aumenta gradualmente en función de la concentración de Al. Por consiguiente para relaciones de Nb:Al superiores a 1:2, la determinación de Nb(V) viene interferida por la presencia del citado elemento.

Antimonio.- Las disoluciones de trabajo se prepararon la de Sb(III) a partir de $\text{Sb}(\text{NO}_3)_3$ y ácido tartárico y la de Sb(V) a partir de SbCl_5 . La presencia de antimonio en sus dos estados de valencia (III y V) produce un decrecimiento en las medidas absorciométricas de la determina-

ción de Nb solo cuando se encuentran presentes en concentraciones moderadamente altas, siendo posible la determinación hasta en un exceso en peso de seis veces la concentración de Nb.

Cobre.- Se parte de una solución de Cu^{++} preparada a partir de sulfato de cobre y se estudia la determinación de Nb en presencia de un exceso de hasta 50 veces del elemento interferente. El efecto de este elemento sobre las absorbancias es diferente si se filtra frente a blanco de reactivo con o sin cobre, no obstante, es posible la determinación de Nb(V), en cualquiera de los dos casos, en presencia de un exceso de cobre de hasta 10 veces la concentración de Nb.

Hierro.- Se realiza el estudio para los estados de valencia Fe(II) y Fe(III). La adición de cantidades crecientes de Fe(III), obtenida a partir de $(\text{SO}_4)_3\text{Fe}_2\text{SO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$, produce grandes incrementos de absorbancia filtrando frente a blanco de reactivo exento de Fe(III). Si por el contrario se utiliza un blanco de reactivo que contenga Fe(III), las medidas de absorción vienen acompañadas de un decremento en la absorbancia. Esto indica que el Fe(III) origina también un complejo fuertemente coloreado con el reactivo en las condiciones de determinación del Nb.

En el caso del Fe(II), obtenido a partir de la solución de la sal $(\text{SO}_4)_2 \text{Fe} (\text{NH}_4)_2 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$, es de

resaltar que incluso para relaciones 1:500 (máxima ensayada) de Nb(V):Fe(II) no se observó interferencia alguna.

Así pues, puesto que el Fe en su estado de valencia $+2$ no interfiere, la eliminación de la fuerte interferencia producida por el Fe(III), podría realizarse en principio vía reducción del Fe a su estado de oxidación $+2$ utilizando reductores adecuados (conviene recordar la dificultad para reducir el Nb(V) a Nb(III) que solo se logra en condiciones muy drásticas, lo que no ocurre para el caso del Fe(III) a Fe(II)).

Bismuto.- Se parte de una solución de Bi(III) de 2000 ppm preparada a partir de la sal $\text{Bi NO}_3 (\text{OH})_2$.

La determinación de Nb(V) en presencia de Bi(III) proporciona absorbancias sensiblemente constantes hasta una concentración de Bi(III) diez veces la de Nb(V). De todos modos conviene advertir que el decrecimiento de la absorbancia observado para excesos mayores no es demasiado notorio.

Plata.- Se utilizó una disolución conteniendo $2000 \mu\text{g./ml}$ de Ag^+ preparada a partir de AgNO_3 .

La presencia de pequeñas cantidades de Ag^+ no tienen influencia sobre la determinación de Nb(V). Sin embargo, relaciones Nb:Ag superiores a 1:5 originan una disminución en la absorbancia.

Arsénico.- Se parte de una disolución de 2000 g./ml de As(III) obtenida a partir de As_2O_3 . Se observó que la presencia de As(III) produce un decrecimiento

de las absorbancias solo para relaciones superiores a 1:5. En consecuencia, es posible la determinación de Nb(V) en presencia de un exceso de hasta cinco veces de arsénico (III).

Plomo.- Se prepara una solución de Pb(II) de 2000 $\mu\text{g/ml}$ a partir de $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$. Las medidas absorciométricas realizadas indican que este elemento no produce interferencia ni siquiera para excesos de 100 veces la concentración de Nb (máxima concentración ensayada)

Titanio.- La solución de Ti(IV) de 2000 $\mu\text{g/ml}$ se obtiene a partir de TiCl_4 , disuelto en ClH 1M. para evitar la hidrólisis de dicho elemento.

La adición de pequeñas cantidades de Ti(IV), al complejo binario Nb-Clorofosfonazo III da como resultado de forma instantánea la aparición de un color azul que contrasta con el morado del complejo binario objeto de nuestro estudio. Las medidas absorciométricas realizadas ponen de manifiesto que para una concentración de Ti(IV) igual a la de Nb (V) la absorbancia resulta multiplicada por dos. Con el objeto de dilucidar la posibilidad de eliminar esta interferencia mediante selección adecuada de una longitud de onda a la que el complejo de Ti(IV) no absorba y si el de Nb, se realiza el espectro de absorción frente a blanco de reactivo del complejo Ti-Clorofosfonazo III. Se llegó al resultado de que el espectro del Nb-Clorofosfonazo III y el del Ti-Clorofosfonazo III en estas condiciones son muy similares, siendo el coeficiente de

extinción molar en el caso del Ti(IV) practicamente el doble al obtenido con el Nb(V). Todo ello demuestra que no es posible la determinación de Nb(V) en presencia de Ti(IV) por el método que se propone con Clorofosfonazo III. El Titanio es sin duda la interferencia mas seria observada.

Tántalo.- Se obtiene una solución de Ta(V) de 100 $\mu\text{g/ml}$ mediante fusión ácida de Ta_2O_5 con $\text{S}_2\text{O}_7\text{K}_2$ en crisol de platino. Igual que en el caso del Nb(V) el fundido se extrae en 100 ml de una solución al 2% en ácido tartárico. Se observa que la presencia de Ta(V) inhibe el desarrollo de color del complejo binario Nb-Clorofosfonazo III, fenómeno debido, probablemente, a la "pérdida de individualidad" del Nb en presencia de Ta. Así pues, aunque en una medida inferior a la observada con Ti(IV), el Ta(V) interfiere en la determinación de Nb(V). La presencia de cantidades crecientes de ácido tartárico reducen ligeramente el efecto del Ta(V) pero a las concentraciones tolerables de tartárico (0,01 M) la relación máxima permisible Nb: Ta es 10:1

Cromo.- Se utilizó una solución conteniendo 2000 $\mu\text{g./ml}$ de Cr(III) preparada a partir de $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$. El estudio realizado demostró que el Cr(III) no interfiere en la determinación de Nb(V) hasta una concentración del orden de treinta veces la de Nb. Para concentraciones superiores se produce una disminución gradual de las absorbancias.

Cobalto.- Se prepara una solución de Co(II) de 2000 ppm a partir de nitrato de cobalto. Las medidas de absorción de las muestras conteniendo Co son idénticas ya sean filtradas frente a reactivo en presencia o en ausencia del citado elemento, lo que indica ausencia de reacción coloreada del reactivo con este elemento en las condiciones de la determinación. En la práctica el cobalto no interfiere en la determinación de Nb hasta un exceso de 40 veces la concentración de Nb. Para mayores concentraciones de cobalto se observan decrecimientos poco acusados de las absor**u**bancias.

Manganeso.- Se prepara una solución de Mn(II) de 100 $\mu\text{g/ml}$ a partir de sulfato de manganeso. Los estudios realizados muestran que el manganeso no interfiere en la determinación espectrofotométrica de Nb(V) con Clorofosfonazo III incluso para un exceso de 50 veces la concentración de Nb (máximo exceso ensayado).

Niquel.- Se parte de una solución de Ni(II) de 2000 $\mu\text{g/ml}$, preparada a partir de nitrato de níquel. Las medidas absorciométricas de la misma concentración de complejo binario Nb-Clorofosfonazo III en presencia de cantidades crecientes de níquel fueron pr**a**cticamente constantes. En definitiva, el Ni(II) no interfiere en la determinación espectrofotométrica de Nb(V) al menos hasta una relación en peso Nb:Ni de 1:50 (máxima ensayada).

Con respecto al estudio de los aniones más comunes utilizados como "complejantes auxiliares" y/o enmascarantes cabe señalar que los fluoruros y fosfatos producen una seria inhibición en la formación del complejo binario Nb-Clorofosfonazo III. En el caso de los tartratos se ensayó su efecto para diferentes concentraciones, llegandose a la conclusión de que la máxima permitida es del 1%. Otros aniones comunes, tales como Cl^- , $\text{SO}_4^{=}$, NO_3^- , y Ac^- no producen ningún tipo de interferencia.

La Tabla XVII resume los elementos ensayados en estos estudios de interferencias junto a las proporciones máximas tolerables en la determinación de 10 ppm de Nb y ofrece una visión de conjunto de la selectividad del método espectrofotométrico que se propone.

TABLA XVII

Proporciones máximas de elementos interferentes tolerables
en la determinación de 10 ppm de Nb

Elemento	Estado	Relación en peso Nb:Metal
Si ^{IV}	SiO ₂	2:1
P ^V	PO ₄ H ₂ K	2:1
Mo ^{VI}	MoO ₄ Na ₂ 2H ₂ O	1:1
Fe ^{III}	(SO ₄) ₃ Fe ₂ SO ₄ (NH ₄) ₂ 12H ₂ O	1:1
Al ^{III}	(NO ₃) ₃ Al	1:2
Sb ^{III}	(NO ₃) ₃ Sb	1:6
Cu ^{II}	SO ₄ Cu	1:10
Fe ^{II}	(SO ₄) ₂ Fe(NH ₄) ₂ 7H ₂ O	1:500
Bi ^{III}	NO ₃ (OH) ₂ Bi	1:10
Cr ^{III}	(NO ₃) ₃ Cr	1:30
Co ^{II}	(NO ₃) ₂ Co	1:40
Mn ^{II}	SO ₄ Mn	1:50
Ni ^{II}	(NO ₃) ₂ Ni	1:50
Ag ^I	NO ₃ Ag	1:5
As ^{III}	As ₂ O ₃	1:5
Pb ^{II}	(NO ₃) ₂ Pb	1:100
Ti ^{IV}	TiCl ₄	interfiere
Ta ^V	Ta ₂ O ₅	interfiere
Mg ^{II}	SO ₄ Mg	1:10
F ⁻	FNa	interfiere
SO ₄ ⁼	SO ₄ Na ₂	1:500
C ₄ O ₆ ⁶⁻	C ₄ O ₆ H ₆	1:100
NO ₃ ⁻	NO ₃ Na	1:500

B.IV. ESTUDIO ANALITICO DEL MONOAZODERIVADO "PALADIAZO I"
COMO REACTIVO ESPECTROFOTOMETRICO DE NIOBIO.

IV.1. INVESTIGACION PRELIMINAR DE LA FORMACION DEL COM- PLEJO BINARIO Nb(V)-"PALADIAZO I": SU ESTABILIZA- CION.

La formación del complejo binario Nb-Paladiazol tiene lugar, como ha podido comprobarse en el estudio preliminar realizado, en medios bastante ácidos (de pH < 1). Por ello se inicia el estudio de la reacción colorada en distintos medios de acidez para seleccionar la naturaleza del ácido mas adecuada y su concentración óptima.

1.1.- Efecto de la acidez y de la naturaleza del ácido.-

Se estudió el desarrollo de color en medios ácidos de diferente naturaleza; en particular se ensayaron los ácidos: sulfúrico, fosfórico, nítrico y ácido clorhídrico. El método operatorio seguido fué el siguiente: En matraces de 10 ml se adicionaron 1 ml de la solución patrón de Nb(V) de 100 ppm, de las disoluciones que en cada caso se indican de los distintos ácidos x ml y 0,5 ml de reactivo al 0,1%, aforando a continuación con agua bidestilada.

- Medio Perclórico.-

Se realiza el estudio del desarrollo del color del

Nb-Paladiazó I en este medio, para un intervalo de concentración en el ácido 0,9-3M. El ácido perclórico empleado fué de densidad 1,54 g./ml y del 60% de riqueza (calidad R.A.)

Inicialmente se observa la aparición de ligera turbidez en las muestras que contienen Nb en tanto que los blancos de reactivo (preparados en las mismas condiciones) muestran una perfecta transparencia.

Los espectros de absorción del sistema Nb-Paladiazó I, filtrados frente a blancos análogos, exhiben un máximo de absorción a 665 nm. en todo el rango de concentración de ácido perclórico ensayado. Los valores de la absorbancia, correspondientes a las 10 ppm de Nb, en función de la concentración en ácido y del tiempo se midieron a la longitud de onda del máximo de 665 nm; dichos valores se detallan en la Tabla XVIII.

TABLA XVIII

Influencia de la concentración de ácido perclórico y del tiempo de reacción ($\lambda = 665$ nm.)

ClO_4H [M]	Abs. 30 min.	Abs. 60 min.	Abs. 2 h.	Abs. 17 h.
0,92	0,16	0,16	0,16	0,16
1,41	0,19	0,19	0,16	0,19
1,56	0,14	0,20	0,24	--
1,84	0,16	0,21	0,25	--
2,11	0,16	0,21	0,25	--
2,30	0,14	0,18	0,22	--
2,73	0,17	0,20	0,23	--

-- Se hace muy ostensible la aparición de precipitados lo que hace impracticables las medidas de absorbancia.

Como puede verse a partir de los resultados obtenidos en la tabla XVIII, no existe un intervalo de acidez entre 1-3 M que favorezca de forma notable el desarrollo de la reacción coloreada.

Se observó que a medida que aumenta la concentración en perclórico tanto el reactivo como el sistema Nb-Paladiazó I se hacen mas insolubles (la aparición de turbidez es tanto mas ostensible cuanto mayor es el tiempo de reacción).

- Medio Sulfúrico. -

Se inicia el estudio de la formación del complejo para concentraciones 1,2-1,8 M en ácido sulfúrico, observándose que tanto las muestras que contienen Nb como los blancos de reactivo permanecen transparentes (exentas de turbidez).

Los espectros de absorción, realizados treinta minutos después de haber añadido el reactivo, no muestran un máximo nítido de absorbancia. Sin embargo, al cabo de 17 horas aparece finalmente un máximo de absorción a una longitud de onda de 660 nm., con absorbancias de 0,14 y 0,125 unidades para las concentraciones 1,2 y 1,8 M, respectivamente, en ácido sulfúrico. Para un intervalo mucho más amplio de concentración ensayado (0,18-15 M en SO_4H_2) se observó nuevamente que la reacción es muy lenta.

Con el objeto de mejorar la velocidad de reacción se estudió el efecto de la temperatura sobre esta reac-

ción. Para ello, después de añadir el reactivo se sometieron las disoluciones problema, con sus respectivos blancos de reactivo, durante treinta y sesenta minutos a una temperatura de 50°C con la ayuda de un baño termostático. Las medidas absorciométricas realizadas (tras alcanzarse la temperatura ambiente) demostraron que la influencia de la temperatura sobre el desarrollo del color en este medio es muy pequeña.

La experiencia, pues, puso de manifiesto que en medio sulfúrico la cinética del desarrollo de la reacción coloreada, Nb-Paladiazó I, es muy lenta y la sensibilidad de la posible determinación fotométrica muy pobre.

- Medio Fosfórico.-

El estudio de la formación del complejo Nb(V)-Paladiazó I en medio de ácido fosfórico se realizó para un intervalo de concentración de 0,42 a 4,2 M. en dicho ácido.

Los espectros de absorción del sistema Nb-Paladiazó filtrado frente a blanco de reactivo, no muestran interés analítico; solo para el caso de un medio 2,8 M. en ácido fosfórico aparece una ligera diferencia de absorbancia entre la solución que contiene el catión y su blanco análogo.

Así pues, considerando la ausencia de turbidez observada en este medio parece que el ácido fosfórico inhibe casi por completo la formación del complejo del Nb (V) con Paladiazó I.

- Acido Nítrico. -

El efecto de la naturaleza y concentración del medio ácido sobre la formación del complejo Nb-Paladiazó I se realizó en el caso del ácido nítrico para un rango de concentración entre 0,6 y 7,8 M.

Los espectros de absorción de los sistemas complejos filtrados frente a blancos análogos, exhiben un máximo de absorción a 660 nm. Los resultados absorciométricos, obtenidos a dicha longitud de onda, se detallan a continuación en la Tabla XIX.

TABLA XIX

Influencia de la concentración en ácido nítrico y del tiempo de reacción ($\lambda = 660$ nm).

NO_3H [M]	Abs. 45 min.	Abs. 90 min.	Abs. 3 h.
0,6	0,08	0,10	0,12
1,3	0,14	0,17	0,19
2,6	0,19	0,22	0,24
3,9	0,19	0,21	0,24
5,2	0,16	--	--
6,5	0,15	--	--
7,8	0,02	--	--

-- Aparición de precipitados

Como puede observarse, el intervalo óptimo para el desarrollo del complejo se halla comprendido en el margen 2,6-4 M.

Es importante hacer notar que la turbidez en las muestras que contienen Nb es menor que la observada en otros medios. En cuanto a la velocidad de formación del complejo, como se desprende de los valores dados en la Tabla XIX, podemos decir que es moderada.

La sensibilidad obtenida para la correspondiente determinación espectrofotométrica de Nb(V) sería ligeramente superior a la obtenida en medio de ácido perclórico.

- Acido Clorhídrico.-

El estudio del desarrollo del complejo binario Nb-Paladiazó I en medio de acidez clorhídrica se realizó para un intervalo de concentración 0,6-5 M en el ácido.

Los espectros de absorción de los sistemas complejos, filtrados frente a blancos análogos, exhiben dos máximos de absorción; uno primario a una longitud de onda de 565 nm. y otro secundario a 645 nm. Los estudios absorciométricos realizados ponen de manifiesto, como en los medios estudiados anteriormente, que las medidas de absorbancia aumentan gradualmente con el transcurso del tiempo, es decir, que la cinética de la reacción es lenta. El rango de acidez óptimo se halla comprendido en el intervalo 1-3 M en dicho ácido.

En cuanto a la sensibilidad para la determinación espectrofotométrica de Nb(V), este medio fué el más favorable (Abs. = 0,25-0,30 para 10 ppm del metal, a los 30 minutos de la mezcla de los reactivos y para la longitud de onda de 645 nm.).

Por esta razón, y a pesar de la inestabilidad observada que condujo a una mala reproducibilidad inicial, se eligió este medio para las experiencias posteriores.

1.2.- Estudio del empleo de medios acuoso-orgánicos solubilizantes del sistema Nb-Paladiazó I.

Se elige como concentración óptima para estudios posteriores la de 2,4 M en ácido clorhídrico tratando de conseguir la máxima solubilidad del sistema estudiado y su estabilización utilizando medios acuoso-orgánicos a base de etanol y acetona.

El procedimiento operatorio es el siguiente: En matraces de 10 ml, se adiciona 1 ml de la solución patrón de Nb(V), 2 ml de ácido clorhídrico concentrado, x ml de acetona o etanol, 0,5 ml de reactivo y agua bidestilada hasta 10 ml.

Los resultados absorciométricos obtenidos ponen de manifiesto que tanto la adición de concentraciones crecientes de alcohol etílico como de acetona no hacen desaparecer la turbidez existente, sobre todo en las muestras

que contienen Nb. Por otra parte, su presencia apenas influye sobre la velocidad de desarrollo del color o sobre la intensidad de la coloración obtenida.

1.3.- El empleo de agentes estabilizantes dispersantes (tensoactivos) para el sistema Nb(V)-Paladiazó I: "Sensibilización de la reacción".

1.3.1.- Aspectos generales.-

La sensibilidad natural de la E.A.M. (espectrofotometría de absorción molecular), está limitada tanto en la teoría como en la práctica (la mínima absorbancia medible es del orden de 0,002 unidades y la absorptividad molar máxima alcanzable es aproximadamente de $10^5 \text{ l. mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) y es, en principio, menos sensible que la espectrofotometría de fluorescencia molecular (E.F.M.). La posibilidad de incrementar la sensibilidad de la espectrofotometría de absorción molecular, como medio para la determinación analítica de trazas metálicas, ha sido intentada por varios caminos. Uno de los mas modernos consiste en la búsqueda de sistemas coloreados de quelatos metálicos "sensibilizados" por la presencia de un tercer componente (sistemas ternarios) que dan lugar a lo que se ha dado en llamar "Reacciones Sensibilizadas" ("sensitised reactions").

T.W. Bayley, J.E. Chester, R.M. Dagnal y T.S. West

(95) centraron sus estudios sobre sistemas metal-quelato "sensibilizados" en los complejos ternarios donde uno de los componentes es una molécula de un colorante de intensa absorción de luz. De este modo la sensibilidad de la reacción coloreada es debida en gran medida a esta molécula de colorante cuya absortividad molar se aproxima a 10^5 .

El primer tipo de complejos "sensibilizados" que estudiaron fueron del tipo de "asociación iónica" entre el catión: metal-1,10 fenantrolinio y el anión de un colorante tal como el Rojo de Bromopirogalol (RPB), o bien el de colorantes sin centros complejantes como el tetraiodo (R) tetracoloro (P) fluoresceína (Rosa de Bengala Extra: RBE). En ambos casos se observaron desplazamientos batocrómicos del máximo de absorción del reactivo a causa de la formación de complejos ternarios de asociación iónica.

Las propiedades y la naturaleza física de ambos complejos ternarios es similar por cuanto los dos precipitan de sus soluciones acuosas con el tiempo o si se emplean disoluciones concentradas. Además ambos sistemas muestran relaciones estequiométricas bien definidas tanto en fase acuosa como extraídos en fase orgánica. La tendencia a la precipitación junto al hecho observado de que los colorantes empleados podían utilizarse como indicadores de adsorción sugiere que el mecanismo de reacción podría ser a través de un fenómeno de "adsorción" de la molécula del colorante sobre algún tipo de especie precipitada a base del complejo metal-fenantrolina. Sin embargo, las relaciones estequiométricas observadas y la relativa facilidad para la extracción en disolventes orgánicos apuntan hacia

un mecanismo de reacción diferente, probablemente la formación de complejos ternarios.

Otro de los caminos iniciados sobre la sensibilización de las reacciones coloreadas consiste en el empleo de complejos iónicos binarios entre un metal y un colorante orgánico, p.e. Sn-Violeta de catecol (96), "sensibilizados" por la adición de un agente tensoactivo catiónico de larga cadena como el bromuro de cetiltrimetilamonio. Esta forma de sensibilización es considerada por West y col. (95) de aplicabilidad bastante general y ofrece uno de los métodos mas sensibles de los que disponemos para la determinación absorciométrica de muchos iones metálicos. El comportamiento de estos sistemas "sensibilizados" por agentes tensoactivos o dispersantes guarda un cierto paralelismo con los previamente descritos cuya base es la formación de complejos ternarios.

En realidad el empleo de agentes dispersantes en determinaciones absorciométricas ha sido utilizado por diversos autores. Así, para el caso particular del sistema Sn(IV)-Violeta de catecol Sagakova y Lyubivaga (97) recomienda el uso de gelatina para "estabilizar el color", y Malat (98) utilizó dicho dispersante para la "sensibilización parcial" del citado complejo Sn-Violeta de Catecol, extendiendo posteriormente la reacción para conseguir la determinación espectrofotométrica de indio (99) y de titanio (100). Svoboda y Cromy (101-102) describieron la utilización del Naranja de Xilenol con agentes tensoactivos de larga cadena, como un tipo de reacción general coloreada para muchos iones metálicos. La adición del tensoactivo (en medio alcalino), produce una decoloración en la solución de Naranja de Xilenol, análoga a

la del colorante en medio ácido. Sin embargo, el color se recupera al adicionar iones metálicos tales como: Ca, Zn y Mn. Pero, solo en unos pocos casos, p.e. con lantano, se produce un nuevo tipo de coloración acompañado de un desplazamiento batocrómico en los espectros de absorción. Dicho fenómeno lo atribuyeron a la formación de agregados micelares y a la existencia de fenómenos de adsorción. Sin embargo, los mismos autores (101) indican que su teoría es incompleta.

- Mecanismos de Reacción.- El estudio de la importancia de la producción de micelas de estos sistemas ternarios, ha sido realizado para el sistema Sn(IV)-Violeta de Pírocatecol-Bromuro de Cetil-Trimetilamonio (BCTA) por West y col. (95). Tales estudios pusieron de manifiesto que la presencia de micelas es necesaria en este tipo de sistemas, debido a que el color no se desarrolla con sales de amonio cuaternario tales como bromuro de tetraetil y tetrabutil-amonio, que no son tensoactivos y por lo tanto no dan lugar a la formación de micelas. Por otra parte, se sabe que los indicadores ácido-base en presencia de sustancias formadoras de micelas pueden experimentar un cambio similar dando lugar al que se produce en la formación de un complejo ternario (103).

Para estudiar el efecto de producción de micelas es fundamental determinar la "concentración crítica" de éstas (CMC).

La CMC (concentración micelar crítica) se puede definir como la concentración mínima de agente tensoactivo a la cual se forman las micelas. El método más sencillo

y mas ampliamente utilizado para su determinación experimental utiliza el cambio brusco de color que tiene lugar en las soluciones que contienen el agente tensoactivo y un colorante adecuado de carga opuesta, cuando la concentración del tensoactivo alcanza el valor de la CMC (103). Este cambio puede observarse mediante una valoración del colorante con solución del tensoactivo.

Los colorantes mas empleados con dicho propósito han sido la fluoresceína y la eosina (103) y algunos autores han utilizado el colorante análogo RBE para el estudio de la CMC correspondiente al tensoactivo catiónico estudiado bromuro de cetiltrimetilamonio (BCTA).

Es extraordinariamente indicativo el hecho de que el valor de la CMC del tensoactivo BCTA, determinada valorando el colorante Rojo de Bengala Extra, sea exactamente igual al valor que se obtiene cuando se aplica el mismo procedimiento pero utilizando el complejo binario Sn(IV)-Violeta de Catecol para poner de manifiesto un cambio brusco del color. Este hecho demuestra que la formación del sistema ternario: Sn(IV)-Violeta de Pirocatecol-BCTA (responsable del cambio de color respecto del complejo binario) depende fundamentalmente de la formación de micelas. Igualmente es de hacer notar que cuando se utilizan medios acuoso-orgánicos (donde la CMC necesaria es mayor que en fase acuosa) se ha demostrado que si se forma el sistema ternario en agua éste ya no se destruye al adicionar acetona, por ejemplo; por el contrario, la presencia inicial de acetona impide la formación del sistema ternario a tal concentración de BCTA (es preciso aumentar su concentración hasta alcanzar la CMC que corresponde al medio acuoso-orgánico utilizado)

En resumen: es precisa la presencia de micelas para formarse el sistema ternario, pero una vez formadas, se puede rebajar la concentración del tensoactivo por debajo de la CMC del medio sin que se destruya dicho sistema. Así pues, la CMC es también una "concentración de reacción crítica" por debajo de la cual no ocurre apenas reacción de complejación.

- Naturaleza de los Complejos.- Existe la posibilidad de que el complejo binario metal:colorante pueda ser adsorbido sobre las micelas y el cambio de color sea producto de las interacciones con la micela. Otra posibilidad es que el complejo binario forme un verdadero complejo ternario con el agente tensoactivo, en el cual un número determinado de moléculas de éste pueda asociarse con una molécula del complejo binario. En la primera hipótesis no podría determinarse la relación molecular quelato/tensoactivo, ni tal relación tiene un significado particular.

Para el sistema Sn-Violeta de Catecol-BTCA se demostró por métodos espectrofotométricos que existe una relación estequiométrica del tipo 1:2:4 (95). El correspondiente complejo con molibdeno dió análogamente una relación estequiométrica 1:1:2. En consecuencia, estos complejos poseen una composición definida y puede inferirse la formación de un verdadero complejo ternario.

Se observó que alguno de estos complejos, por ejemplo, de Mo, W y Sb pueden extraerse en disolventes orgánicos tales como cloroformo incluso cuando el compuesto de amonio cuaternario utilizado no es tensoactivo y por

lo tanto no daría lugar a la formación de un complejo ternario en la solución acuosa, como antes hemos comentado. El grado de extracción del complejo, para una concentración de sal de amonio cuaternario dada, crece con el tamaño de la molécula orgánica de sal cuaternaria empleada.

A partir de estos resultados es posible llegar a las siguientes conclusiones de carácter general:

- a.- Los complejos se forman por asociación iónica de los grupos de amonio cuaternario con el quelato metal-colorante. Esta asociación iónica tiene lugar en la fase acuosa solo cuando se tiene una concentración local de los grupos de amonio cuaternario lo suficientemente elevada.
- b.- La extracción de los complejos ternarios en medios orgánicos puede realizarse en ausencia de micelas debido a que la baja constante dieléctrica de los medios orgánicos favorece la formación de sistemas de asociación iónica.

- Naturaleza del Cambio de Color.- A partir de la información anterior, el cambio de color en estos sistemas se puede explicar mediante la formación de complejos ternarios.

El color de los derivados del trifenilmetano (el tipo de reactivos análogos al violeta de catecol) se atribuye a la resonancia del grupo resorcinol de la molécula ya que en general el grupo fenólico apenas interviene en

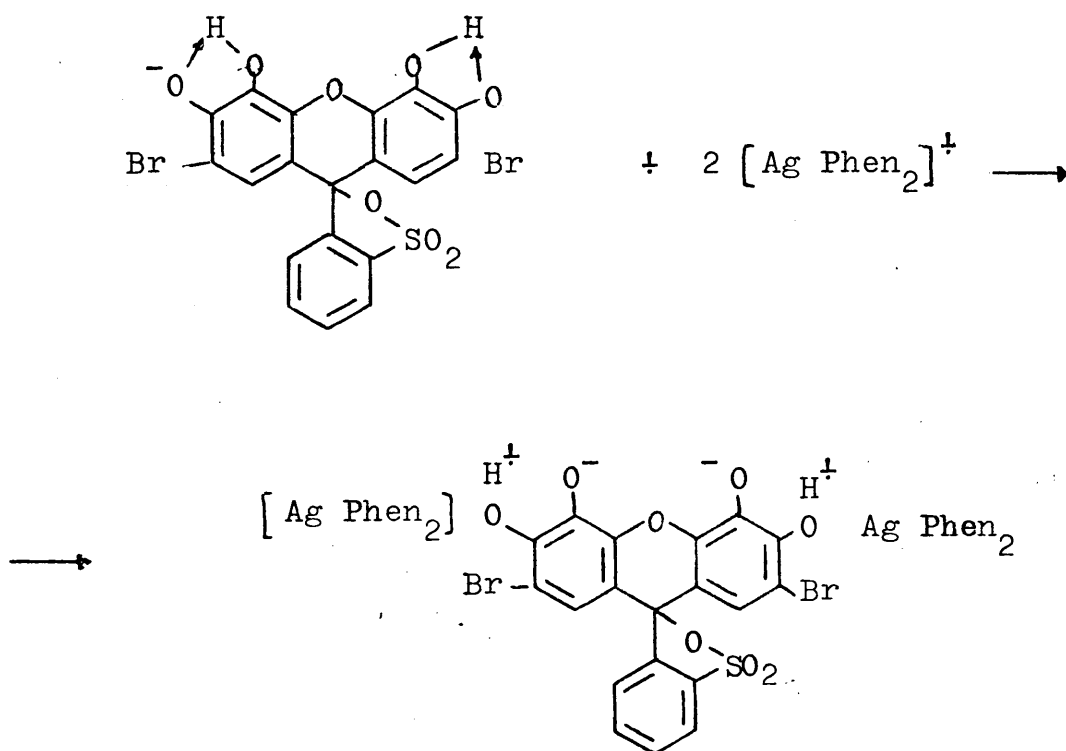
la transición (95).

El incremento de color que lleva consigo la formación del sistema ternario podría ser debido a interacciones electrostáticas de corte alcance entre las micelas cargadas y los grupos resorcinol de la molécula coloreada, o bien, mucho mas probable, a una reacción de transferencia de carga que originaría los cambios de color observados.

El hecho de que el cambio de color observado con diversos metales del sistema RBE-1,10 fenantrolina fuera virtualmente idéntica (95), presenta pocas dificultades de interpretación considerando que el cromóforo del sistema es la molécula de RBE; además, el ión metálico está fundamentalmente asociado con moléculas de fenantrolina mediante enlaces coordinados, no influyendo demasiado su naturaleza en la molécula de RBE. Incluso si esto no fuera así y el ión metálico estuviera directamente unido a la misma molécula cromófora, su naturaleza apenas afectaría a los cambios de color que cabría esperar (104). Esto se ha visto para el sistema ión metálico-Violeta de Catecol-BCTA, donde el metal se encuentra directamente unido al colorante a través de los dos grupos hidroxilo vecinales mas lejanos del Violeta de Catecol.

El desplazamiento de los máximos de absorción de 560 a 635 nm., en el complejo Ag-1,10 fenantrolina-Rojo de Bromopirogalol, se puede explicar sobre la base de que el BPR se une con dos iones Ag-bisfenantrolinio. La plata no reacciona directamente con los grupos hidroxilo del BPR, ya que no aparece ningún protón en la reacción.

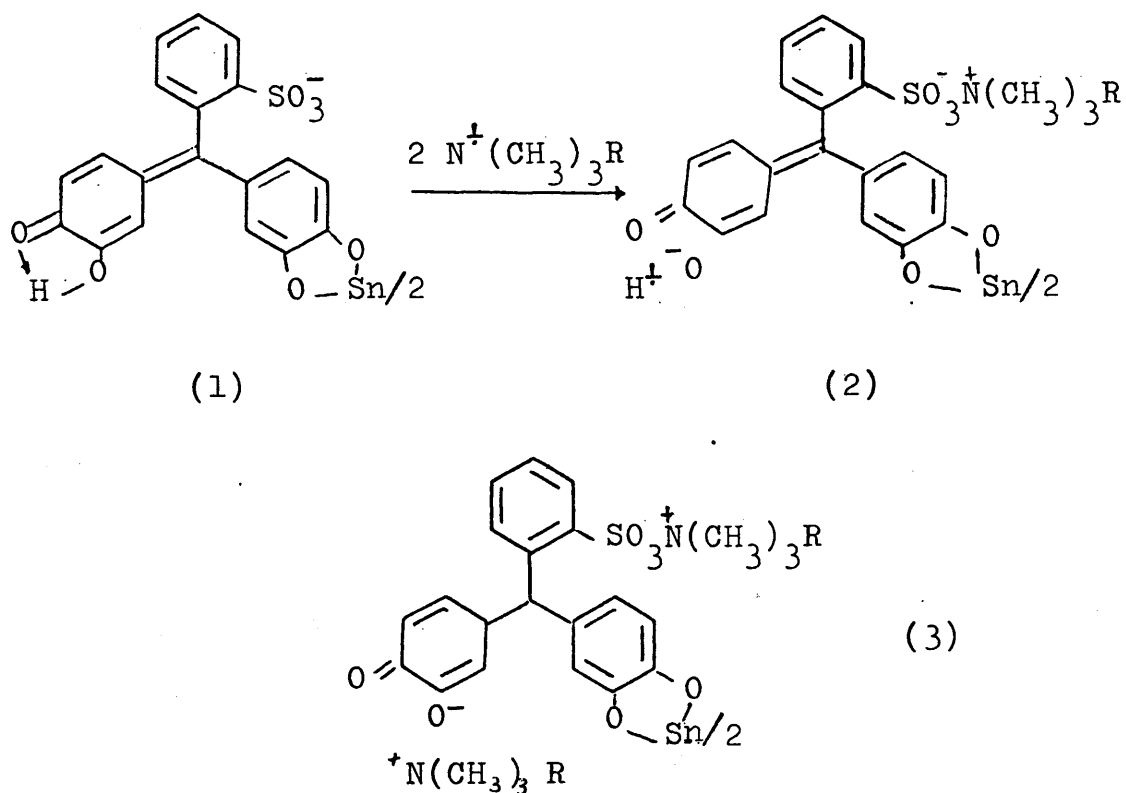
Como se observa en las fórmulas siguientes:



la asociación de dos iones de plata-bisfenantrolinio con el colorante produce un cambio en la molécula de BPR íntimamente relacionado con la liberación de los protones disponibles fuertemente enlazados (puesto que el máximo de absorción de la molécula de BPR totalmente ionizada aparece a 630nm). Podría considerarse como una transferencia de un electrón desde los grupos fenólicos ionizados a los iones de Ag-bisfenantrolinio, debilitando consecuentemente el enlace de los últimos protones (sin que éstos se disocien totalmente, puesto que no hay liberación de protones en la reacción).

En el sistema Sn(IV) -Violeta de Catecol-BTCA, está

claro que el catión se encuentra en principio unido al cromóforo a través de grupos hidroxí y que la especie asociativa iónica es la molécula catiónica BCTA. Como se representa en las fórmulas siguientes, el catión de BCTA no reacciona con el quelato 1:2 Sn(IV)-Violeta de Catecol en el centro de coordinación del metal, sino que formará el complejo de asociación iónica con el quelato binario básicamente a través del grupo ácido sulfónico que se halla en el anillo bencénico. La reacción electrofílica del grupo amonio cuaternario en este centro puede originar la eliminación del electrón de los grupos fenólicos del complejo rojo binario de estequiometría 1:2 Sn:Violeta de Catecol a través del sistema de enlaces conjugados (ver fórmulas 1 y 2), permitiendo entonces la ionización de los



Mecanismos de reacción de Sn-Violeta de Catecol-BTCA

protones restantes para producir una especie absorbente similar a la de la molécula azul de Violeta de Catecol completamente ionizada. El complejo ternario resultante podría asociarse posteriormente con otras dos moléculas de BCTA dando lugar a un precipitado de estructura 1:2:4 Sn-Violeta de Catecol-BCTA (fórmula 3).

El empleo de este último sistema puede ser general: muchos de los procesos espectrofotométricos existentes podrían ser adaptados para utilizar complejos ternarios y producir así, un aumento de sensibilidad en la reacción coloreada.

- Aplicación al sistema Nb(V)-Paladiazó I.- De lo anteriormente expuesto se deduce que la "sensibilización" de sistemas metal-quelato puede intentarse mediante colorantes cargados con carga opuesta o bien, mediante la adición de dispersantes o tensoactivos.

Ashton y col.(105) estudiaron nuevamente las modificaciones de los espectros del sistema Sn(IV)-Violeta de Catecol al adicionarle dispersantes (no iónicos como gelatina o catiónicos como el BCTA) y colorantes básicos tales como el Verde Brillante. Como resultado de sus estudios, llegaron a la conclusión de que en realidad el mecanismo de acción del agente tensoactivo era doble:

a) en primer lugar como dispersante es capaz de estabilizar aquellos complejos, binarios o ternarios, que por neutralización de cargas tiendan a precipitar en la solución acuosa; para este propósito de "estabilización" pueden ser adecuados los agentes dispersantes

no-iónicos. p.e. gelatina, alcohol polivinílico etc., cuya acción sensibilizante sobre la reacción suele ser, por el contrario, de pequeña intensidad.

b) Cuando se utilizan agentes tensoactivos iónicos, carga dos con carga opuesta a la que corresponde al complejo binario base de la reacción, p.e. Bromuro de CTA^+ para el complejo $\text{Sn}(\text{Violeta-Catecol})_2^{4-}$, a bajos niveles de la concentración en tensoactivo, éste actúa como "sensibilizante"; es decir, se formaría un verdadero complejo de asociación iónica con el tensoactivo iónico, p.e. $(\text{CTA}^+)_4 [\text{Sn}(\text{Violeta-Catecol})_2]^{4-}$, pero al neutralizarse las cargas, tal complejo ternario precipita en la disolución acuosa. Es necesario utilizar un exceso del tensoactivo CTA^+ , para conseguir dispersar tal precipitado y obtener así, el desarrollo completo y estable del color. Así pues, este exceso ejercería una función puramente estabilizante análoga a la descrita en la parte a).

A la vista de nuestras experiencias preliminares sobre la inestabilidad y tendencia a la precipitación del complejo $\text{Nb(V)}\text{-Paladiazó I}$ (a la elevada H^+ de su formación) se pensó en investigar la acción de diversos agentes dispersantes, tanto no-iónicos como catiónicos, sobre el citado complejo binario.

1.3.2. Estudio del efecto de diversos agentes dispersantes no iónicos sobre la reacción coloreada Nb-Paladiazó I.

a.- Acción de la gelatina.-

Como se ha visto anteriormente, la gelatina es un agente dispersante utilizado en la "estabilización del color" de ciertos complejos coloreados. En consecuencia, se inició un estudio del efecto de adición de este reactivo al sistema Nb(V)-Paladiazó I.

Los ensayos se llevaron a cabo preparando tres series de muestras conteniendo 10 $\mu\text{g.}/\text{ml}$ de Nb y 0,5 ml. de reactivo en medio clorhídrico 2,4 M. y adicionando cantidades crecientes (0, 0,1 y 0,3 ml.) de gelatina al 1%. Los espectros y absorbancias se registraron frente a "blancos"análogos exentos de Nb(V).

Los resultados absorciométricos, resumidos en la Tabla XX para tiempos diferentes, nos ponen de manifiesto una pérdida de sensibilidad del método. Sin embargo, se consigue la estabilidad del color a partir de los 10 minutos y hasta un tiempo estudiado de 4 horas. Los espectros de absorción, realizados al cabo de 10 minutos, exhiben máximos de absorción a la misma longitud de onda ($\lambda = 655 \text{ nm.}$) tanto en presencia como en ausencia de gelatina; a las 4 horas, las muestras que contienen gela-

tina muestran un ligero desplazamiento de los máximos de absorción hacia longitudes de onda más cortas, efecto contrario al observado por Malat (98) en el que tiene lugar un desplazamiento batocrómico.

TABLA XX

Variación de la absorbancia con la adición de gelatina ($\lambda = 665 \text{ nm.}$) y en función del tiempo.

ml. gelatina	Nb ppm	Abs. 10 min.	Abs. 30 min.	Abs. 60 min.	Abs. 4 h.
0	10	0,24	0,27	0,31	0,27
0,1	10	0,15	0,16	0,16	0,16
0,3	10	0,12	0,12	0,12	0,12

En conclusión, la presencia de gelatina permite estabilizar el sistema Nb(V)-Paladiazo I. Sin embargo, la pérdida de sensibilidad observada aconseja proseguir la búsqueda de otros agentes dispersantes estabilizantes que no presenten este inconveniente.

b.- Acción de la Goma Arábica.-

Para este estudio se preparó una solución acuosa al 10% de goma arábica que hubo de ser previamente centrifugada, antes de su utilización, con objeto de eliminar las impurezas insolubles en agua.

El procedimiento operativo fué el siguiente: Se preparan una serie de muestras conteniendo 10 ppm de Nb(V), 0,5 ml. de Paladiazó I, en un medio 2,4 M en ácido clorhídrico, en matraces de 10 ml. y se adicionan de 0,5 a 5,0 ml. de la solución de goma arábica con intervalos de 1 en 1 ml. Paralelamente se realizan las soluciones "blanco" correspondientes exentas de Nb(V).

Los espectros de absorción de los complejos frente a los blancos respectivos, realizados al cabo de 30 minutos después de haber adicionado el reactivo, ponen de manifiesto una gran dependencia de la absorbancia con la concentración (para un intervalo comprendido entre el 1-2%). En este caso, como en el de la gelatina, la forma de los espectros es básicamente idéntica a la de los espectros Nb-Paladiazó I en medio clorhídrico obtenidos en ausencia de agentes dispersantes.

Con la finalidad de determinar la concentración óptima de goma arábica para la formación del complejo Nb(V)-Paladiazó I, se estudia con detalle el intervalo de concentración final de dispersante en la solución acuosa comprendido entre el 1 y el 2%. Los resultados obtenidos se dan en la Tabla XXI. Como puede observarse, se pone de manifiesto que de 60 minutos a 75 minutos se

TABLA XXI

Variación de la absorbancia con la adición de goma arábica ($\lambda_{\text{máx.}} = 655 \text{ nm}$) y en función del tiempo.

% Goma Arábica	Abs. 60 min.	Abs. 75 min.
1,0	0,590	0,56
1,2	0,605	0,53
1,5	0,595	0,59
1,8	0,580	0,57

produce un pequeño decrecimiento en la absorbancia (despreciable para concentraciones del 1,5-2 % de goma arábica), sin embargo, en el intervalo 75-90 minutos el valor de las absorbancias permanece practicamente constante. En la situación de equilibrio, el máximo de absorbancia se obtiene para una concentración final de goma arábica de 1,5 % ; por consiguiente, elegimos dicha concentración para experiencias sucesivas.

Hay que hacer notar en estos ensayos que las absorbancias obtenidas son aproximadamente el doble (para las 10 ppm ensayadas) de las obtenidas en las mejores condiciones previamente estudiadas. Este hecho nos llevó a un estudio mas detallado del empleo de la goma arábica como dispersante y estabilizador del sistema Nb(V)-Paladiazó I.

Desgraciadamente, al repetir estas experiencias en

días diferentes se observaron serias discrepancias en los resultados obtenidos (falta de repetibilidad), aunque en cualquier caso la sensibilidad de la reacción coloreada, en presencia de goma arábica, era netamente superior a la obtenida en su ausencia.

Con objeto de controlar las causas de tales discrepancias estudiamos con detalle la influencia de una serie de variables experimentales: temperatura, acidez, orden de adición de reactivos, etc.

- Influencia de la Temperatura.-

Siguiendo el procedimiento descrito anteriormente y con 1,5 ml. de goma arábica, se prepararon una serie de muestras, con sus respectivos blancos sin Nb(V), que se sometieron durante 15 minutos a diferentes temperaturas con la ayuda de un baño termostático. El intervalo estudiado se halla comprendido entre 40 y 90°C. Las medidas de absorbancia se realizaron para tiempos variables después de que las muestras hubieron alcanzado la temperatura ambiente tras la calefacción.

Los datos de la Tabla XXII ilustran los resultados encontrados: la acción de temperaturas mas altas a la temperatura ambiente, aunque permite mejores valores de la absorbancia en menos tiempo, origina una mayor inestabilidad del complejo puesta de manifiesto en el decrecimiento continuo de las medidas de absorbancia en función del tiempo para una temperatura de calefacción determinada.

TABLA XXII

Influencia de la temperatura sobre el sistema Nb-Paladiazó I en presencia de goma arábiga ($\lambda = 655 \text{ nm.}$)

Temperatura ° C.	Abs. 30 min.	Abs. 60 min.	Abs. 75 min.
40	0,645	0,540	0,545
50	0,605	0,470	0,460
70	0,665	0,625	0,470
80	0,700	0,590	0,570
90	0,585	0,545	0,515

- Concentración óptima de ácido clorhídrico.-

En las condiciones expuestas antes de formación del complejo en presencia de goma arábiga, sin calefacción previa, y permitiendo un tiempo de desarrollo de color de 60 minutos, se procede al estudio de la influencia de la concentración en ácido clorhídrico (cubriendo un intervalo de acidez de 0,25 a 5 M).

Los espectros de absorción presentan un ligero desplazamiento hipsocrómico de los máximos, desde 655 a 650 nm., al ir de una concentración 1,2 M. a 3,6 M en clorhídrico respectivamente. A partir de concentraciones en ácido superiores a dicho valor, el máximo de absorción sufre un cambio batocrómico brusco y aparece a 655 nm.

Los valores de absorbancia, a una longitud de onda de 652 nm., en función de la concentración en ácido se han resumido gráficamente en la figura 20, en la que puede verse que la absorción máxima se obtiene para una concentración 1,04 M. en ácido clorhídrico. Como puede observarse en dicha figura, pequeñas variaciones en la acidez producen variaciones muy sensibles en la absorbancia para dicha concentración óptima de la acidez clorhídrica, por lo cual se prefirió utilizar una concentración de 2,0 M en el ácido de mayor constancia en sus inmediaciones (a expensas de una pérdida notoria de sensibilidad).

- Influencia del orden de adición de los reactivos.-

Con la finalidad de establecer las condiciones óptimas de la formación del complejo Nb(V)-Paladiazó I, se realizó un estudio de la influencia del orden de adición de los reactivos en el desarrollo del sistema. Para ello, se prepararon 5 muestras, con sus respectivos blancos exentos de Nb(V), en medio clorhídrico 2,0 M y con una concentración de reactivo doble de la de Nb(V) utilizada.

La Tabla XXIII ilustra visualmente los resultados obtenidos en diversas experiencias. Como se desprende de los resultados obtenidos, el efecto de adicionar la goma arábiga antes o después de formarse el complejo es muy notable, observándose que las condiciones óptimas se obtienen utilizando el orden de adición: Nb(V), Paladiazó I, ácido clorhídrico y goma arábiga.

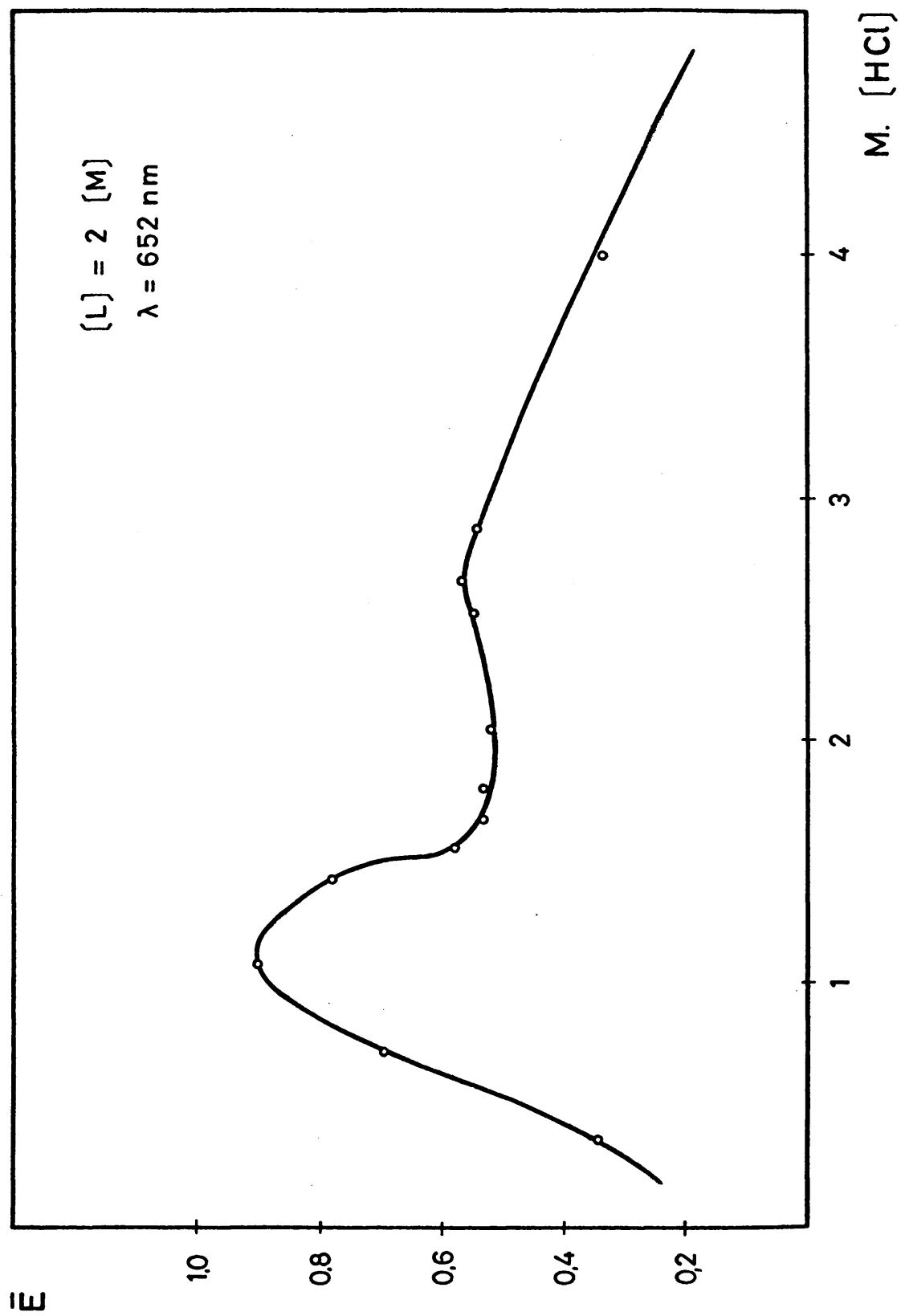


Fig. 20

TABLA XXIII

Valores de la absorbancia en función del orden de adición de los reactivos para una longitud de onda de 652 nm.

Orden de adición	Abs. 60 min.	Abs. 75 min.	Abs. 100 min.
Nb(V)-R-G.A-HCl	0,255	0,255	0,220
Nb(V)-G.A-R-HCl	0,260	0,225	0,205
Nb(V)-R-HCl-G.A.	0,620	0,660	0,602
HCl-Nb(V)-G.A-R	0,205	0,215	0,180
R-Nb(V)-G.A-HCl	0,245	0,215	0,205

Es importante resaltar, sin embargo, que estos valores de absorbancia obtenidos en estas condiciones de trabajo no son estables con el tiempo ni demasiado reproducibles en días diferentes.

CONCLUYENDO, la goma arábica ejerce sin duda un efecto sensibilizante sobre la reacción coloreada Nb(V)-Paladiazó I. Sin embargo, incluso después de optimizar y mantener constantes los parámetros experimentales mas comunes que influyen sobre la reacción no ha sido posible conseguir una repetibilidad en los resultados obtenidos. Este fenómeno de no-reproducibilidad y falta de repetibilidad ha sido señalado en varias ocasiones que se han puesto a punto métodos analíticos utilizando

agentes dispersantes no iónicos "sensibilizantes". Un ejemplo típico lo ofrece la determinación de Sn(IV) con Violeta de pirocatecol en presencia de gelatina.(96).

c.- Acción del Alcohol Polivinílico.-

A.Ashton y col. (105) utilizaron el alcohol polivinílico como un agente dispersante para estabilizar y evitar la precipitación del complejo Sn(IV)-Violeta de Pirocatecol consiguiendo de esta forma buenos resultados analíticos. En consecuencia, se inició el estudio de la acción del alcohol polivinílico como agente estabilizante del sistema estudiado Nb(V)-Paladiazó I.

El procedimiento operatorio fué el siguiente: Se preparan una serie de matraces de 10 ml. en los cuales se añaden 0,5 ml de reactivo al 0,1 %, 1 ml. de la solución patrón de Nb(V) de 100 g./ml, x ml de alcohol polivinílico al 5% y agua bidestilada hasta el enrase.(Se ensayaron valores de x comprendidos entre 0,5 y 2 ml de una solución acuosa al 5% de alcohol polivinílico).

Los blancos se prepararon de modo análogo sin Nb(V). Es interesante comentar en este caso las características de los espectros observadas: El espectro de los "blancos" frente a agua exhiben un mínimo de absorción a 650 nm., un máximo de poca intensidad a 615 nm. y para longitudes de onda menores muestran una fuerte absorción entre (450-550 nm); sin embargo, el espectro de absorción del sistema Nb(V)-Paladiazó I, filtrado frente a

blanco análogo, presenta a 590 nm. con un hombro de absorción secundario a 650 nm. El espectro de absorción varía con el tiempo, el máximo de 590 nm. se acentúa y el hombro inicial de 650 nm. disminuye. Este fenómeno podría deberse a la precipitación con el tiempo en el medio empleado, obligando en ocasiones a las medidas de absorción a un "blanco" que precipita con el tiempo. Los espectros de éste, pueden variar según el tiempo.

La Tabla XXIV muestra las variaciones de las absorban-
cias medidas a una longitud de onda fija de 645 nm. en función del tiempo y por la concentración de alcohol polivinílico.

El espectro de absorción presenta un máximo primario de absorción a 590 nm. y otro máximo de absorción a 650 nm. Es importante resaltar que dicho espectro de absorción varía con el tiempo, de forma tal que el máximo de 590 nm. se acentúa y el hombro de absorción a 650 nm. disminuye. Este fenómeno podría deberse a la precipitación con el tiempo en el medio empleado, obligando en ocasiones a las medidas de absorción a un "blanco" que precipita con el tiempo. Los espectros de éste, pueden variar según el tiempo.

La Tabla XXIV muestra la variación de las absorban-
cias medidas a una longitud de onda fija de 645 nm. en función del tiempo y por los valores de la concentración de alcohol polivinílico.

TABLA XXIV

Variación de la absorban-
cia de alcohol polivinílico ($\lambda = 645$ nm.)

ml. de alcohol polivinílico	Abs. 30 min.
0	0,275
0,5	0,310
1,0	0,350
2,0	--

Variación de la absorban-
cia de alcohol polivinílico en función del tiempo.

Abs. 75 min.	Abs. 2 h.	Abs. 4 h.	Abs. 5 h.
0,31	--	0,27	--
0,32	0,32	0,35	0,36
0,37	0,37	0,40	0,40
--	--	--	--

A partir de los resultados obtenidos se pone de manifiesto que a partir de un cierto tiempo (dependiente de la concentración en alcohol polivinílico) la absorbancia varía a la longitud de onda de 645 nm. de la medida.

EN RESUMEN, no se consigue una estabilización, aceptable desde el punto de vista analítico, del complejo Nb-Paladiazó I por la presencia de alcohol polivinílico. Por otra parte, la sensibilidad de la determinación de Nb(V) es aproximadamente la mitad que la óptima alcanzada con goma arábica.

1.3.3.- Estudio comparativo de la influencia de diversos agentes tensoactivos catiónicos sobre la reacción coloreada Nb(V)-Paladiazó I.-

Como se ha expuesto anteriormente son muchos los autores que han utilizado distintos agentes tensoactivos con la finalidad de conseguir una estabilización de complejos (mediante formación de micelas), o bien un aumento de sensibilidad de la reacción. La introducción de estos agentes da lugar en algunos casos a la formación de complejos ternarios, de estequiometría perfectamente determinable. En otros casos, sin embargo, no es posible determinar la proporción estequiométrica de este tercer reactivo adicionado (cualquiera que sea la concentración de sistema binario utilizada, la máxima intensidad del color del sistema ternario se obtiene para la misma concentración de agente tensoactivo). Por consiguiente, es problemático hablar en tales casos de complejos ternarios al no poder establecer su estequiometría por los métodos habituales.

La evidencia experimental de una concentración crítica y constante de dispersante para diversas concentraciones de complejo binario apunta hacia un mecanismo de reacción donde influye mayoritariamente la formación de micelas y por tanto fenómenos de adsorción. Sin embargo, según el doble papel de los agentes tensoactivos cargados, anteriormente comentado, esto no excluye totalmente la formación de un complejo ternario a bajas concentraciones del tensoactivo (estabilizado por el exceso de agente dispersante o tensoactivo).

En nuestro caso estudiamos la influencia sobre el sistema Nb(V)-Paladiazó I de diversos agentes tensoactivos catiónicos: BrPCA, BrCTA y N-N'Difenilguanidina. Para ello, se prepararon disoluciones al 0,1% de cada uno de ellos y se siguió el siguiente procedimiento operatorio: Se prepararon tres series de muestras en matraces de 10 ml. a las que se les agregó 1 ml de la solución patrón de Nb(V), 2ml. de ácido clorhídrico concentrado, 1 ml. de Paladiazó I (de concentración molar doble que la de Nb(V)) y x ml. del agente tensoactivo en estudio (cubriendo un intervalo de 0,5 a 5,0 ml). Los blancos de reactivo, exentos de Nb, se prepararon de forma análoga.

Los espectros de absorción correspondientes, filtrados frente a blanco de reactivo, se registraron barriendo un intervalo de longitud de onda comprendida entre 350 y 700 nm. La figura 21 muestra la absorbancia del complejo binario Nb-Paladiazó I y de los posibles complejos mixtos para un intervalo de 500-700 nm. El complejo binario Nb-Paladiazó I (fig. 21-I) muestra un máximo de absorción primario a 565 nm. y otro secundario a 645 nm. El sistema ternario Nb(V)-Paladiazó I-N,N'Difenilguanidina (fig. 21-II) exhibe un máximo de absorción primario a 590nm y otro secundario a 655 nm. La fig. 21-III, correspondiente al sistema Nb(V)-Paladiazó I-BTCA presenta un máximo primario de absorción a 562 nm. y otro secundario a 645 nm. y el espectro de absorción del sistema Nb(V)-Paladiazó I-BPCA (fig. 21-IV) tiene un máximo primario de absorción a 565 nm. y otros dos de menor intensidad a 650-655 nm. y 390-410 nm. respectivamente.

vamente.

Como puede verse en la figura 21, aunque las diferencias de longitudes de onda a las que aparecen los máximos de absorción son muy pequeñas, las diferencias de los valores de absorbancias son muy grandes (efecto de "sensibilización"). Así por ejemplo, el posible complejo ternario Nb(V)-Paladiazó I-BPCA es prácticamente cuatro veces mas sensible que el correspondiente al binario Nb(V)-Paladiazó I.

Los valores absorciométricos obtenidos a la longitud de onda del máximo de 650 nm. en función de la concentración de cada uno de los agentes tensoactivos estudiados se dan en la Tabla XXV, donde puede verse, en cada caso, la estabilidad frente al tiempo observada.

Discusión de resultados.- De los resultados consignados en la Tabla XXV se deduce que, cualquiera de los tres agentes tensoactivos en el sistema Nb(V)-Paladiazó I da como resultado un notable aumento de la absorbancia de los correspondientes complejos filtrados frente a blancos análogos. Es de resaltar, que tanto añadiendo PCA^+ , como TCA^+ el máximo de absorbancia se obtiene para una concentración final de ambos del 0,01%, lo que no ocurre en el caso de la N-N`Difenilguanidina, para la cual la concentración óptima fué de 0,05%.

En cuanto a las características espectrales, los espectros de absorción, en cualquiera de los tres casos,

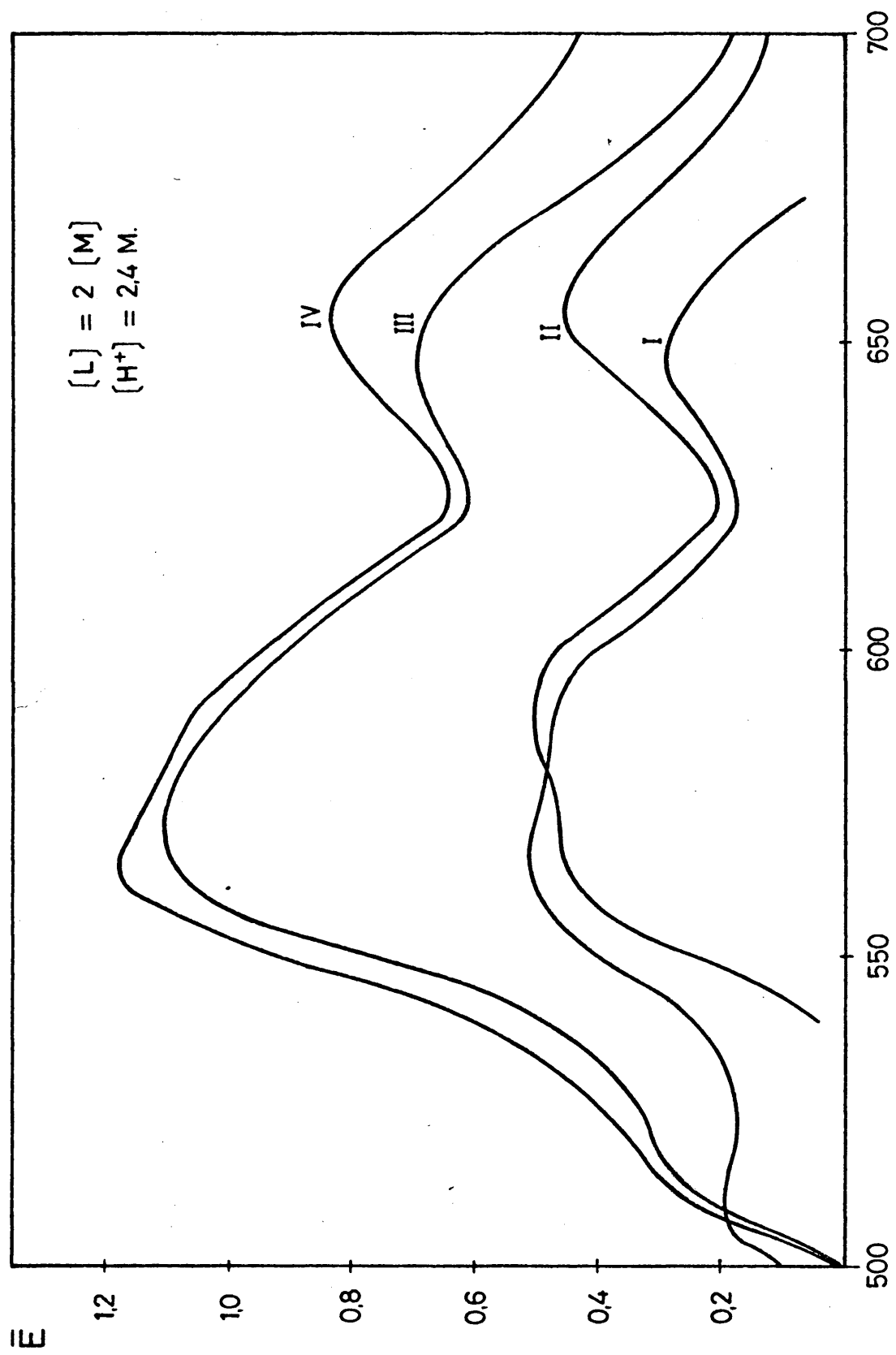


Fig. 21

presentan diferencias respecto de los obtenidos en ausencia de agente tensoactivo, lo cual pone de manifiesto la formación de nuevas especies químicas. Probablemente tales cambios en las propiedades de absorción de luz del sistema Nb(V)-Paladiazo I se deben a la formación de complejos de asociación iónica con el tensoactivo.

Los mejores resultados desde el punto de vista analítico se obtienen utilizando Bromuro de Piridil-Cetil-Amonio (que simbolizaremos indistintamente BrPCA y BPCA), por lo cual se elige dicho reactivo como el mas idóneo para la sensibilización y estabilización del sistema Nb-Paladiazo I.

El estudio exhaustivo de la influencia del catión orgánico correspondiente Piridil-Cetil-Amonio (PCA^+) sobre dicho sistema es altamente prometedor por cuanto ofrece la posibilidad de poner a punto un método espectrofotométrico de determinación de trazas de Nb(V) basado en una reacción sensibilizada y por consiguiente altamente sensible.

TABLA XXV

Influencia de la concentración de los distintos agentes tensoactivos y estabilidad frente al tiempo. ($\lambda_{\text{máx}} = 650$ nm.)

Tensoactivo utilizado	ml.	Abs. 30 min.	Abs. 60 min.	Abs. 90 min.
Br P.C.A.	0,0	0,280	0,302	0,305
	0,5	0,615	0,630	0,640
	1,0	0,820	0,825	0,830
	2,0	0,615	0,630	0,650
	5,0	0,700	0,710	0,710
Br T.C.A.	0,5	0,300	0,380	0,390
	1,0	0,685	0,715	0,740
	2,0	0,490	0,510	0,520
	5,0	0,660	0,665	0,665
N-N` D.F.G.	0,5	0,440	0,470	0,465
	1,0	0,445	0,470	0,470
	2,0	0,465	0,500	0,500
	5,0	0,480	0,490	0,510

IV.2. ESTUDIO DE LAS CONDICIONES EXPERIMENTALES OPTIMAS DE FORMACION DEL COMPLEJO Nb(V)-PALADIAZO I-BrPCA

2.1.- Efecto de la concentración en ácido clorhídrico.

El hecho de que las características espectrales del sistema Nb(V)-Paladiazó I sean diferentes en presencia o en ausencia de BrPCA nos lleva a estudiar nuevamente el desarrollo del sistema ternario Nb(V)-Paladiazó I-BrPCA en función de la acidez clorhídrica. Realizamos dicho estudio mediante el procedimiento operatorio siguiente: Se prepara una serie de muestras, con sus respectivos blancos análogos, conteniendo una concentración de Nb(V) de 10 ppm, x ml. de HCl, una concentración de ligando doble que la de metal y 1,0 ml. de BrPCA al 0,1%. Los correspondientes espectros de absorción, filtrados frente a blanco de reactivo, se realizaron al cabo de 70 minutos. Las medidas de abosorbancia, realizadas a las longitudes de onda de 645 y 405 nm, pueden verse a continuación en la Tabla XXVI, así como las variaciones de las longitudes de onda de los máximos de absorción en función de la concentración en ácido.

TABLA XXVI

Desarrollo del sistema Nb(V)-Paladiazó I-BrPCA en función de la concentración de ácido clorhídrico. $[L] = 2[M]$

HCl M.	Abs. $\lambda=645$	$\lambda_{\text{máx.}}$	Abs. $\lambda=405$	$\lambda_{\text{máx.}}$
0,0	0,092	640	0,045	410
0,3	0,550	640	0,550	410
0,6	0,890	642	0,810	410
0,9	0,825	645	0,680	410
1,2	0,600	645	0,620	408
1,8	0,590	645	0,560	405
2,4	0,760	645	0,715	405
2,7	0,690	648	0,650	405
3,0	0,685	648	0,640	402
3,6	0,680	648	0,620	402
3,9	0,570	648	0,550	402

En la figura 22, donde se representa los valores de la absorbancia en función de la concentración de ácido clorhídrico, aparece, tanto a 645 como a 405 nm, un máximo muy pronunciado para una concentración 0,6 M. en ácido, otro de menor intensidad a 2,4 M. y un tramo de absorbancia prácticamente constante, para un intervalo de concentración 2,7-3,5 M.

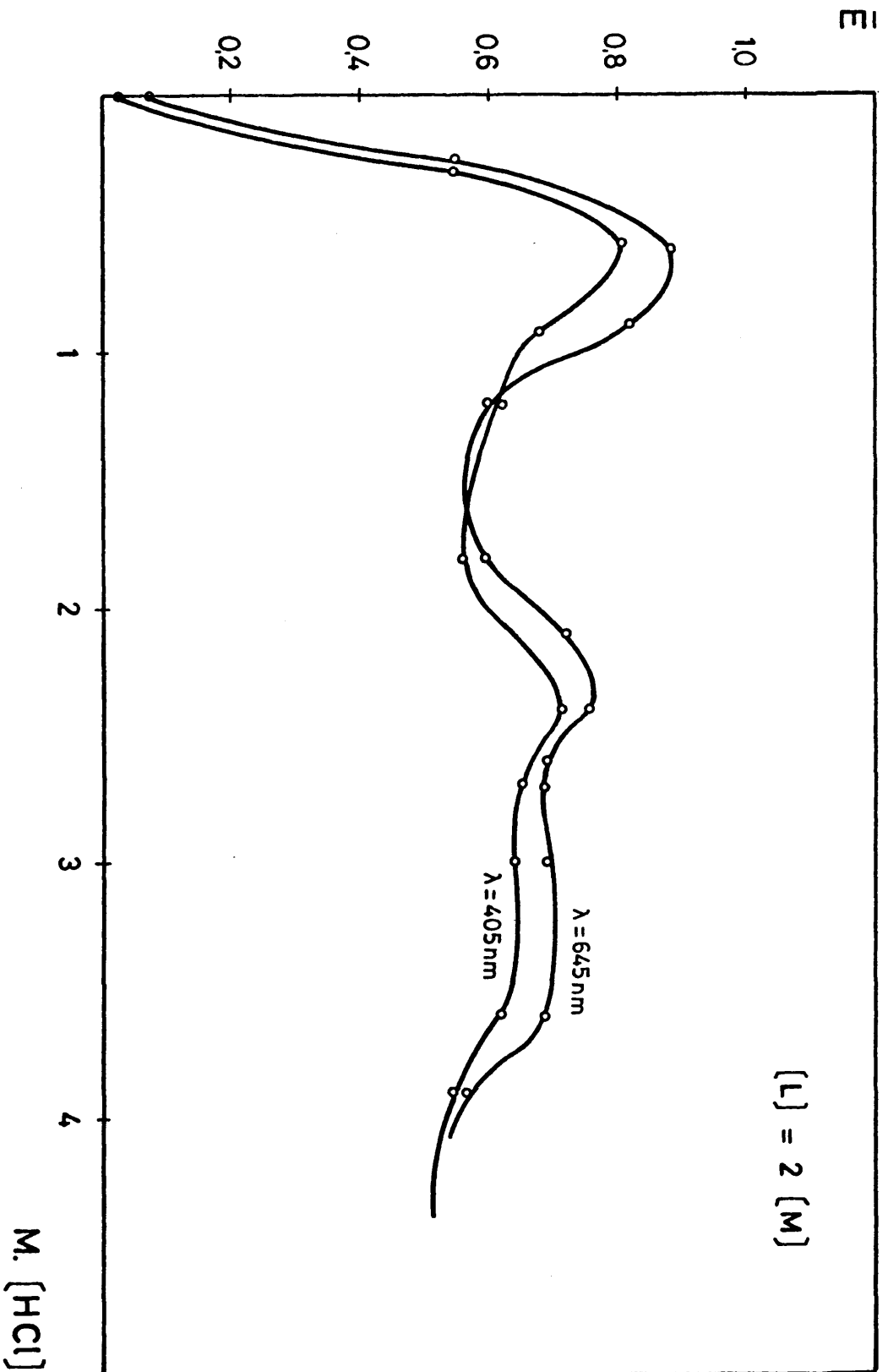


Fig. 22

El hecho de que los máximos de los espectros de absorción sufren variaciones en función de la concentración en ácido clorhídrico, como se ve en la Tabla XXVI, y la aparición de dos máximos a diferentes concentraciones de ácido en la figura 22, parece indicar la posibilidad de formación de dos tipos de complejos distintos, en función de la acidez. Con la finalidad de obtener mas información, se llevó a cabo un estudio del desarrollo del color del sistema ternario en función de la concentración en ácido operando en exceso de catión y filtrando las muestras frente a agua. Esta técnica permite eludir el inconveniente de la fuerte absorción del "reactivo blanco" que puede desfigurar los valores reales de los máximos de absorción de los complejos.

Para los intervalos de longitud de onda de 350-400 nm. y 620-670 nm. los espectros de absorción en estas condiciones son muy similares, no obstante, en el intervalo de 500-550 nm. la posición de los máximos de absorción varían en función de la concentración en ácido. Los resultados experimentales obtenidos pueden verse en la Tabla XXVII.

La representación gráfica de los resultados obtenidos, para las tres longitudes de onda, puede verse en la figura 23. El hábito de las curvas a la longitud de onda de 645 nm. es igual a la de 375 nm, en las que aparece un tramo descendente de absorbancia para un intervalo de concentración en clorhídrico 0,3-1,2 M, con un hombro para el intervalo 1,5-2,4 M y un tramo de absorbancia constante para concentraciones superiores a

TABLA XXVII

Desarrollo del sistema Nb(V)-Paladiazó I-BrPCA en función de la concentración en ácido clorhídrico.

HCl M.	Abs. 645 nm	Abs. 520 nm	$\lambda_{\text{máx.}}$	Abs 375 nm.
0,30	0,57	1,23	520	0,985
0,48	0,47	1,29	520	0,880
0,72	0,40	1,31	520	0,810
0,96	0,35	1,27	512	0,730
1,20	0,31	1,28	510	0,692
1,44	0,30	1,29	510	0,680
1,80	0,31	1,32	510	0,680
2,40	0,23	1,32	508	0,610
3,00	0,21	1,32	504	0,600
3,60	0,22	1,32	502	0,610
4,20	0,24	--	--	0,625
4,80	0,22	1,33	502	0,580
5,40	0,21	0,92	502	0,510

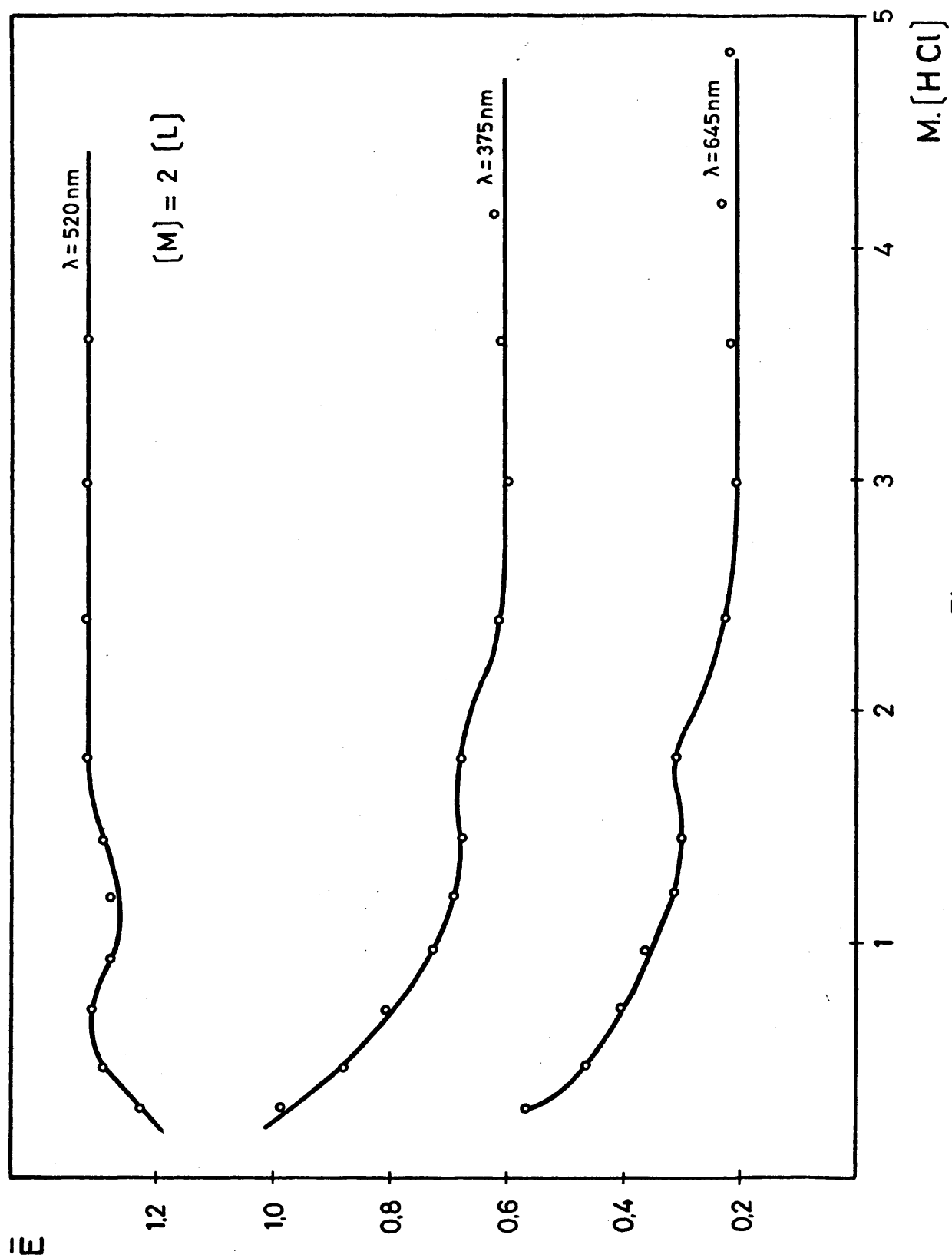


Fig. 23

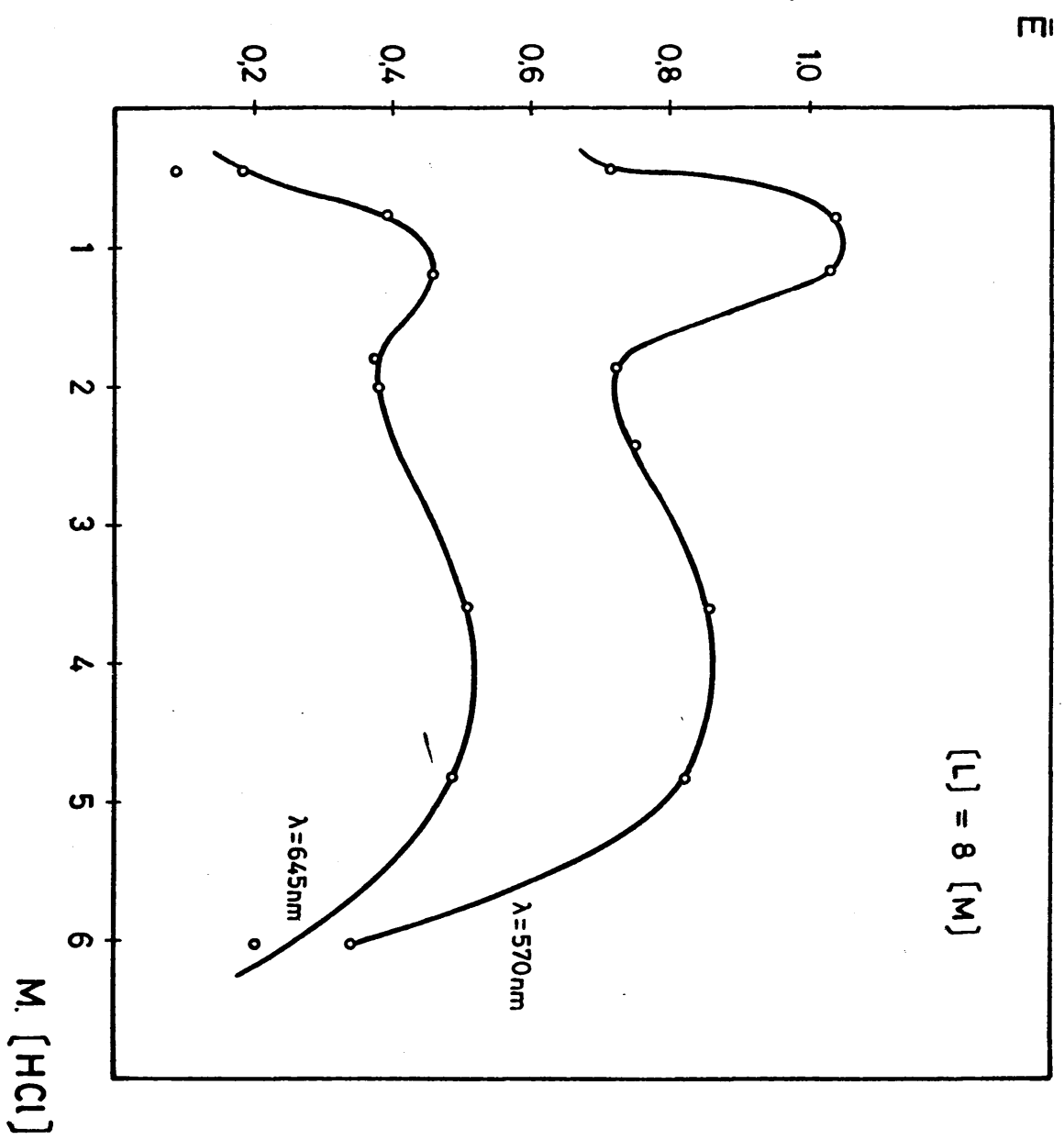


Fig. 24

En resumen, en un exceso de metal parece no existir una evidencia clara de la formación de complejos diferentes según la acidez, contrariamente a lo observado en exceso de ligando (ver Fig. 22). Por esta razón se investigó ulteriormente la posible existencia de dos complejos en presencia de un exceso mayor de reactivo. Con dicho objeto se realizó nuevamente un estudio en función de la concentración en ácido clorhídrico, pero operando con un gran exceso de reactivo ($[L] = 8[M]$) y filtrando frente a reactivo total (utilizado como "blanco" a cada $[H]^+$). Realizada esta experiencia para dos concentraciones de metal diferentes ($C_M = 4,28 \cdot 10^{-5} M$ y $C_M = 3,21 \cdot 10^{-5} M$), se obtuvieron en ambos casos gráficas del mismo hábito, semejantes a las representadas en la figura 24, que corresponde a la dependencia de la Absorbancia con la concentración de ácido clorhídrico a dos longitudes de onda, para una concentración de Nb(V) de $4 \mu g/ml$ y un exceso de ligando de 8 veces la concentración de metal.

Aunque el estudio de los espectros obtenidos en condiciones de exceso de metal no son concluyentes, en gran exceso de reactivo existe la posibilidad de formación de un complejo para $ClH \ll 1 M$ y otro diferente para mayores concentraciones en ácido (2,4-4 M) lo que explicaría los dos máximos de absorbancia obtenidos para ambos valores de la concentración en clorhídrico. Por otra parte, para un exceso de 8 veces de Paladiazó I respecto del Nb(V) y utilizando 1 ml de Bromuro de Piridil cetil-amonio al 0,1 % los espectros del sistema ter-

nario frente a blancos de reactivo muestran divergencias según se realicen para $ClH = 1 \text{ M.}$ ó para $ClH > 2,4 \text{ M.}$ En efecto, considerando un intervalo de longitud de onda entre 600-700 nm., para concentraciones en ácido inferiores a 2 M., los máximos de los espectros de absorción aparecen a una $\lambda = 645 \text{ nm,}$ mientras que para concentraciones superiores a 2,4 M, dichos máximos experimentan un desplazamiento batocrómico (desde 645 a 658 nm.)

Así pues, abogan por la formación de dos tipos de complejos en exceso de ligando: uno de ellos para $ClH = 1 \text{ M.}$ y otro cuya formación se favorece al aumentar la concentración en ácido.

Para la elección de la concentración de ácido clorhídrico buscamos una situación de compromiso entre la de máxima absorbancia y la zona donde pequeñas variaciones de acidez no supongan grandes diferencias de absorbancia; por ello seleccionamos la concentración 2,4 M en ácido para estudios posteriores.

2.2.- Efecto de la fuerza iónica.-

En el estudio de la influencia de la fuerza iónica consideramos que ésta será la resultante de la suma de la concentración en ácido clorhídrico del medio de trabajo mas la que se introduzca a partir de una disolución de perclorato sódico 8 M. La pequeña contribución a la fuerza iónica total procedente de los demás reactivos

(que se hallan en niveles de concentración muy inferiores) se consideró despreciable frente a la aportada por el clorhídrico. El procedimiento operatorio fué el siguiente: En matraces de 10 ml se adicionan 1,0 ml de la solución de Nb(V) de 100 ppm, 1 ml de reactivo Paladiazó I, 2 ml de ácido clorhídrico concentrado, 1,0 ml de BrPCA y x ml de disolución de ClO_4Na ($1,5 \gg x \ll 3,0$). Después de 70 minutos se midieron las absorbancias frente a los respectivos blancos de reactivo, para las tres longitudes de onda mas características del sistema ternario.

Los resultados se dan en la Tabla XXVIII.

TABLA XXVIII

Influencia de la fuerza iónica sobre el sistema ternario Nb(V)-Paladiazó I-BrPCA. $[\text{ClH}] = 2,4 \text{ M}$.

ClO_4Na (ml)	μ	Abs. 645 nm	Abs. 520 nm	Abs. 405 nm
0,0	2,4	0,83	1,20	0,65
1,5	3,6	0,75	0,98	0,58
3,0	4,8	0,57	0,89	0,37

A la vista de los datos aportados en la Tabla XXVIII se deduce que, como cabía esperar, a medida que aumenta la fuerza iónica el valor de la absorbancia disminuye; es decir, aumenta la disociación del complejo. No obstante, como la formación del complejo en acidez 2,4 M en HCl tiene lugar para un valor de la fuerza iónica muy elevado, pequeñas variaciones del valor de ésta producirá diferencias despreciables en los valores de absorbancia.

2.3.- Influencia del orden de adición de los reactivos.

Con la finalidad de establecer las condiciones óptimas para la formación del complejo mixto Nb(V)-Paladiazazo I-BrPCA, se llevaron a cabo diferentes ensayos modificando el orden de adición de las diferentes disoluciones añadidas para la formación del complejo en estudio. Así, siguiendo el "método espectrofotométrico general" expuesto inicialmente, se realizaron las combinaciones que aparecen en la Tabla XXIX, junto a los resultados obtenidos.

A partir de los datos dados en la Tabla XXIX se deduce que el orden de adición tiene una influencia muy marcada para el desarrollo máximo del color debido al sistema ternario en estudio, siendo el más favorable el correspondiente al orden de adición: Nb(V)-Paladiazazo I-ClH-BrPCA. Esto parece indicar que es necesaria la for-

mación inicial del complejo binario Nb-Paladiazó I (que se forma en el intervalo de acidez 1-3 M en HCl) previa a la reacción con el agente tensoactivo que realizaría la doble función de ligando de asociación iónica y de agente dispersante.

TABLA XXIX

Resultados de los ensayos para la elección del orden de adición óptimo.

Orden de Adición	Abs. 645 nm	Abs. 520 nm	Abs. 405 nm.
R-ClH-Nb(V)-BrPCA	0,835	1,28	0,66
Nb(V)-R-ClH-BrPCA	0,860	1,38	0,72
Nb(V)-BrPCA-ClH-R	0,470	1,20	0,68
Nb(V)-ClH-BrPCA-R	0,440	1,22	0,71
BrPCA-Nb(V)-ClH-R	0,550	1,21	0,68
Nb(V)-BrPCA-R-ClH	0,670	1,42	0,79
Nb(V)-ClH-R-BrPBA	0,75	---	---

2.4.- Determinación de la concentración óptima de Bromuro-piridil-cetil-amonio en diferentes condiciones de acidez.

En el estudio anterior del efecto de la concentración de ácido clorhídrico sobre la formación del complejo mixto no pudo establecerse con seguridad la existencia de uno o mas complejos según la acidez del medio. Por todo ello, aunque en el estudio preliminar del efecto de los agentes tensoactivos catiónicos sobre el desarrollo del color del sistema ternario ya se determinó la concentración óptima de BPCA en un medio de acidez 2,4 M en ácido clorhídrico, se eligen ahora dos concentraciones extremas de acidez repitiendo las experiencias del efecto de la concentración del agente tensoactivo para las dos condiciones de acidez: 1 y 4 M respectivamente en HCl.

El procedimiento operatorio seguido fué el siguiente: a) Para un medio de acidez 1 M en HCl se preparó una serie de muestras conteniendo 5 ppm de Nb(V) en exceso de Paladiazó I (1,0 ml al 0,1%) y 0,8 ml de HCl_{cc} a las cuales se les adicionó cantidades crecientes de BPCA (desde 0,1 a 3 ml al 0,1%). b) para un medio de acidez 4 M en ácido clorhídrico se preparó una serie de muestras conteniendo 5 ppm de Nb(V) en exceso de reactivo (1,0 ml de Paladiazó I al 0,1%) y 3,3 ml de HCl_{cc}, a las cuales se les adicionó, igual que en el apartado(a), cantidades crecientes de BPCA. En ambos casos las muestras se filtraron frente a blanco de reactivos análogos, exentos de Nb(V).

Los valores de absorbancia obtenidos, a una longitud de onda de 645 nm, se dan en las Tablas XXX y XXXI.

TABLA XXX

Influencia de la concentración del bromuro de piridil-cetil-amonio en el desarrollo del complejo ternario Nb-Paladiaz I-BrPCA. HCl = 1 M. $\lambda = 645$ nm.

ml BrPCA 0,1%	BrPCA M	Nb	Abs.
0,0	0	$5,35 \cdot 10^{-5}$	0,17
0,1	$2,6 \cdot 10^{-5}$	"	0,27
0,2	$5,2 \cdot 10^{-5}$	"	0,17
0,3	$7,8 \cdot 10^{-5}$	"	0,23
0,5	$1,3 \cdot 10^{-4}$	"	0,40
0,7	$1,8 \cdot 10^{-4}$	"	0,54
1,0	$2,6 \cdot 10^{-4}$	"	0,72
2,0	$5,2 \cdot 10^{-4}$	"	0,72
3,0	$7,8 \cdot 10^{-4}$	"	0,55

TABLA XXXI

Influencia de la concentración del Bromuro de piridil-cetil-amonio en el desarrollo del complejo ternario en medio 4 M en ácido clorhídrico. $\lambda = 645 \text{ nm}$.

ml BrPCA 0,1%	BrPCA M	Nb	Abs.
0,0	0	$5,35 \cdot 10^{-5}$	0,17
0,1	$2,6 \cdot 10^{-5}$	"	0,26
0,2	$5,2 \cdot 10^{-5}$	"	0,20
0,3	$7,8 \cdot 10^{-5}$	"	0,23
0,5	$1,3 \cdot 10^{-4}$	"	0,34
0,7	$1,8 \cdot 10^{-4}$	"	0,41
1,0	$2,6 \cdot 10^{-4}$	"	0,43
2,0	$5,2 \cdot 10^{-4}$	"	0,43
3,0	$7,8 \cdot 10^{-4}$	"	0,33

De los resultados dados en las Tablas XXX y XXXI se observa un decrecimiento de los valores de la absorbancia para un intervalo de concentración de BrPCA de $2,6 \cdot 10^{-5}$ a $1,3 \cdot 10^{-4}$; para concentraciones crecientes (superiores a $1,3 \cdot 10^{-4}$) y hasta un valor de $2,6 \cdot 10^{-4}$ la absorbancia aumenta progresivamente, a partir de esta con

centración los valores de la absorbancia permanecen constantes hasta una concentración de $5,2 \cdot 10^{-4}$. Concentraciones superiores producen un decrecimiento de la absorbancia.

En conclusión, para estudios posteriores se eligió una concentración de bromuro de piridil-cetil-amonio de $2,6 \cdot 10^{-4}$ M, lo que equivale a la adición de 1,0 ml al 0,1%.

2.5.- Velocidad de formación y estabilidad del complejo.

Debido a la posibilidad de formación de dos complejos distintos en función de la acidez del medio se realizó un estudio de la cinética de la reacción en tres medios de diferente acidez.

La técnica experimental seguida consistió en mezclar en matraces aforados de 10 ml:

- a.- 1 ml de Nb(V) de 100 ppm, 1,0 ml de reactivo al 0,1%
2 ml de HCl y 1,0 ml. de BrPCA al 0,1 %.
- b.- 0,4 ml de Nb(V) de 100 ppm, 1,0 ml de reactivo al 0,1%, 0,8 ml de HCl y 1,0 ml. de BrPCA al 0,1%.
- c.- 0,4 ml de Nb(V) de 100 ppm, 1,0 ml de reactivo al 0,1%, 3,3 ml de HCl y 1,0 ml de BrPCA al 0,1%.

Las medidas de absorbancia se realizaron frente a blanco de reactivo en función del tiempo de reacción. Los resultados obtenidos para la concentración usual de trabajo de 2,4 M en ácido clorhídrico se han tabulado. (ver Tabla XXXII). Los valores de las absorbancias frente al tiempo para las concentraciones extremas de 1 M y 4 M en ácido clorhídrico se han representado gráficamente en las Figuras 25 y 26.

La Tabla XXXII nos muestra como el desarrollo completo del color del sistema ternario no tiene lugar hasta transcurrido un tiempo de 70 minutos, manteniéndose el valor de la absorbancia constante hasta un tiempo máximo de 95 minutos, ya que a partir de los 105 minutos el complejo comienza a precipitar en este medio.

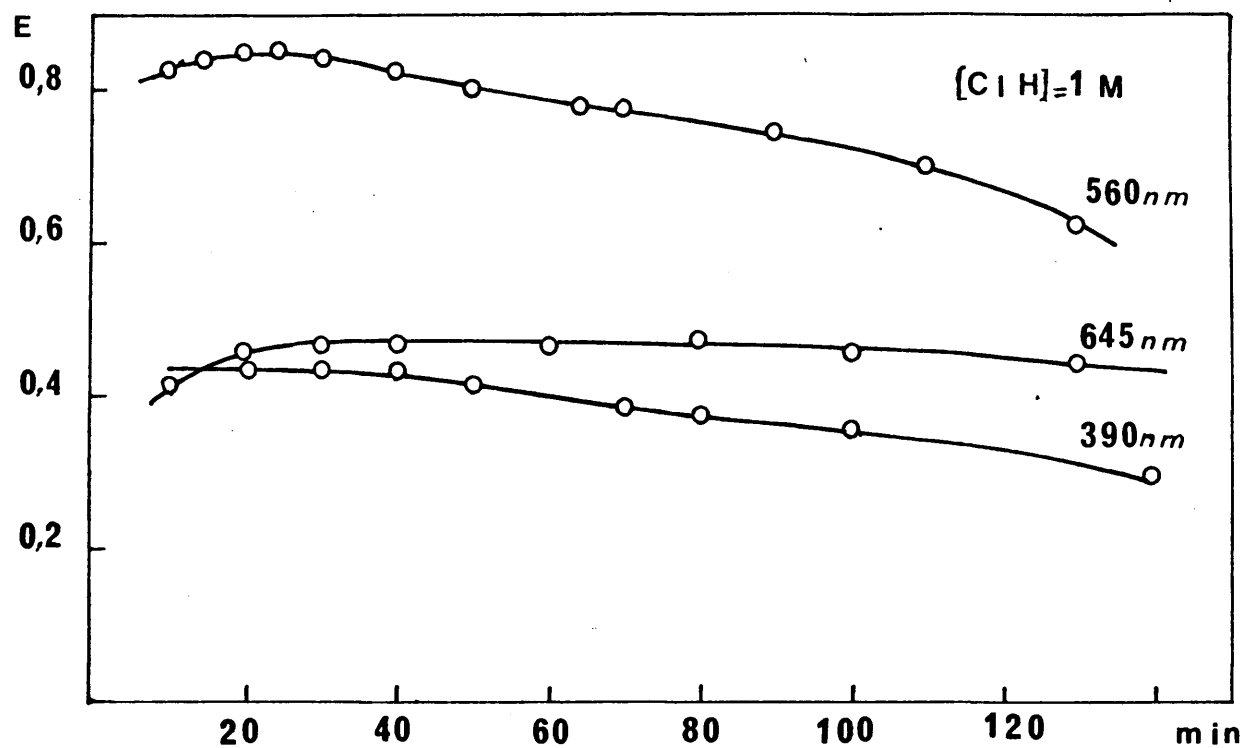


Fig 25

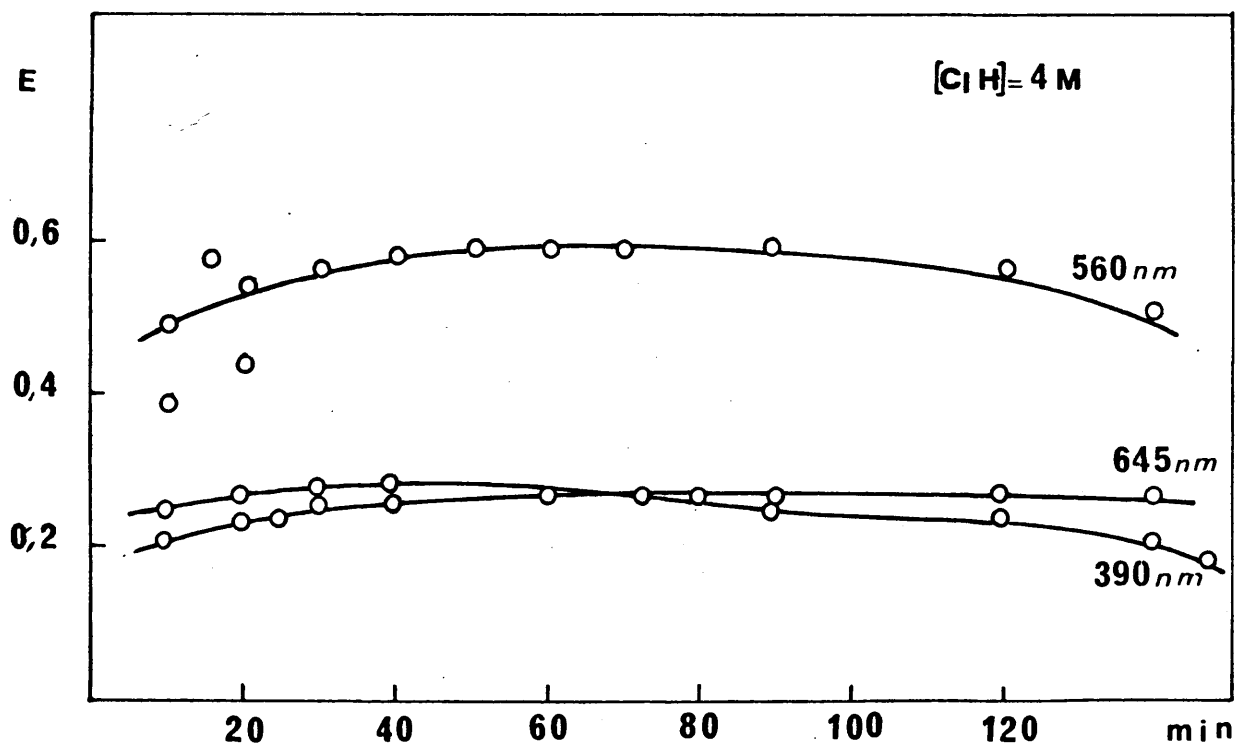


Fig 26

TABLA XXXII

Velocidad de formación y estabilidad del complejo, en medio 2,4 M de HCl.

Tiempo (minutos)	Abs. 650 nm	Tiempo (minutos)	Abs. 650 nm.
20	0,610	75	0,667
25	0,620	85	0,667
30	0,625	95	0,670
45	0,645	105	0,650
55	0,650	110	0,640
65	0,657	120	----

A partir de 105 minutos se inicia visiblemente la precipitación.

La Fig. 25, donde se ha representado los valores de absorbancia en función del tiempo, a una concentración 1 M en ácido clorhídrico, pone de manifiesto que para una longitud de onda de 645 nm el complejo es estable desde 20 a 100 minutos, para $\lambda = 560$ solo lo es de 15 a 25 minutos y para $\lambda = 390$ nm de 10 a 40 minutos. Por todo ello, las medidas de absorbancia posteriores, en este medio de acidez, se realizaron dejando un tiempo de desarrollo del color de 20 a 40 minutos.

En un medio de acidez 4 M, como puede verse en la Fig. 26, para longitudes de onda de 645 y 560 nm el complejo es estable en el intervalo de tiempo de 40 a 100 minutos, mientras que para un valor de longitud de onda de 390 nm el complejo solo es estable de 30 a 60 minutos. En consecuencia, las medidas de absorbancias posteriores se realizarán en un intervalo de tiempo comprendido entre 40 y 60 minutos.

IV.3. ESTEQUIOMETRIA DEL COMPLEJO.

3.1.- Estudio en exceso de Bromuro-piridil-cetil-amonio: Determinación de la relación estequiométrica Nb:R

3.1.1.- Método de las relaciones molares.

La determinación de la estequiometría del posible complejo de ligandos mixtos Nb(V)-Paladiazó I-BrPCA se realizó en dos medios de diferente acidez. Como hicimos referencia en el estudio del desarrollo del color en función de la concentración en ácido clorhídrico al menos utilizando un exceso de reactivo Paladiazó I puede existir mas de un complejo según las condiciones de acidez. De ahí que la investigación de la estequiometría del sistema ternario mediante el método de las relaciones molares, se realizase llevando a cabo dos series de experiencias en condiciones de acidez netamente diferentes: a) 0,6 M en HCl y b) 2,4 M en HCl (ver Fig. 22) .

a.- Medio 0,6 M en ácido clorhídrico.

Se prepararon según el procedimiento general dos series de matraces con concentraciones de metal de $2,6 \cdot 10^{-5}$ y $5,35 \cdot 10^{-5}$ M respectivamente a las cuales se les adicio-

nó cantidades crecientes de reactivo, de forma que la relación C_L/C_M variase de 0,4 a 4. En una tercera serie se mantuvo fija la concentración de Paladiazó I ($1,07 \cdot 10^{-4} M$) y se fué variando progresivamente la concentración de catión de forma que la relación C_M/C_L variase de 0,2 a 3. Los espectros de absorción de la serie C_M/C_L se filtraron frente a blanco espectrofotométrico de agua y los de C_L/C_M frente a blanco de reactivos análogos. La concentración del agente tensoactivo BrPCA utilizado en las tres series fué constante = $2,6 \cdot 10^{-4} M$ en todos los casos.

La figura 27 muestra graficamente los valores de absorbancia en función de la relación molar C_M/C_L a una longitud de onda de 645 nm (donde es menor la absorbancia debida al reactivo libre), operando en el exceso expuesto del agente tensoactivo BrPCA. El punto de corte de las dos ramas tiene lugar para un valor de $C_M/C_L = 0,56$, lo que indica que la relación Nb:Paladiazó I es aproximadamente de 1:2 en el sistema ternario Nb-Paladiazó-PCA⁺ formado a baja acidez. Se observa que para un intervalo de valores de C_M/C_L comprendido entre las relaciones 0,6-1,4 las absorbancias obtenidas (utilizando agua como blanco espectrofotométrico) se desvían del hábito de la curva y adquieren valores anormalmente altos y extraordinariamente dispersos.

En el estudio realizado a una longitud de onda de 645 nm manteniendo constante la concentración de catión, se emplearon las concentraciones de Nb(V) de $2,6 \cdot 10^{-5}$ y $5,35 \cdot 10^{-5}$. Los resultados se hallan representados graficamente en la figura 28. El punto de corte para la concentración de Nb(V) de $2,6 \cdot 10^{-5} M$ de las dos ramas tie-

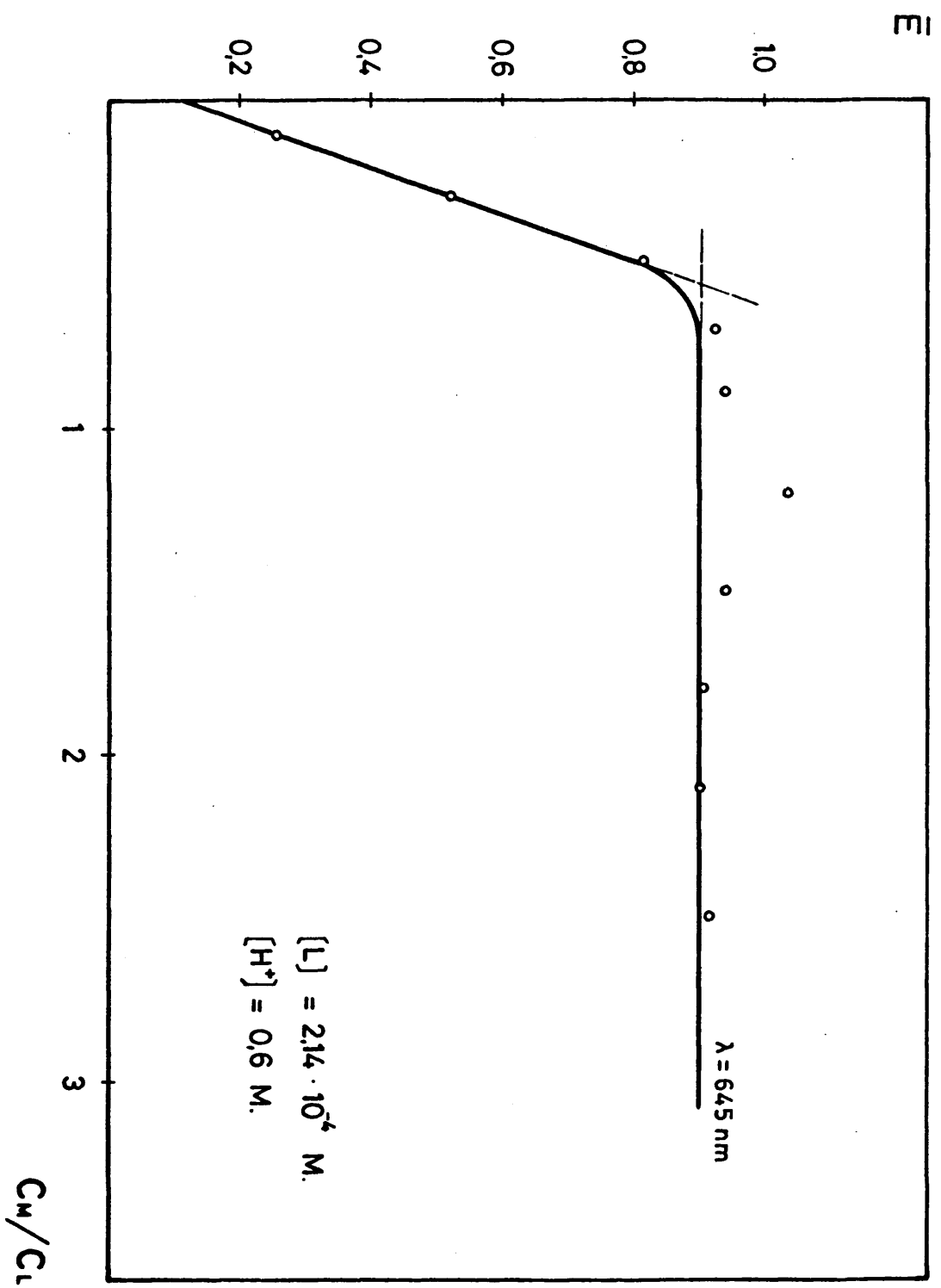


Fig. 27

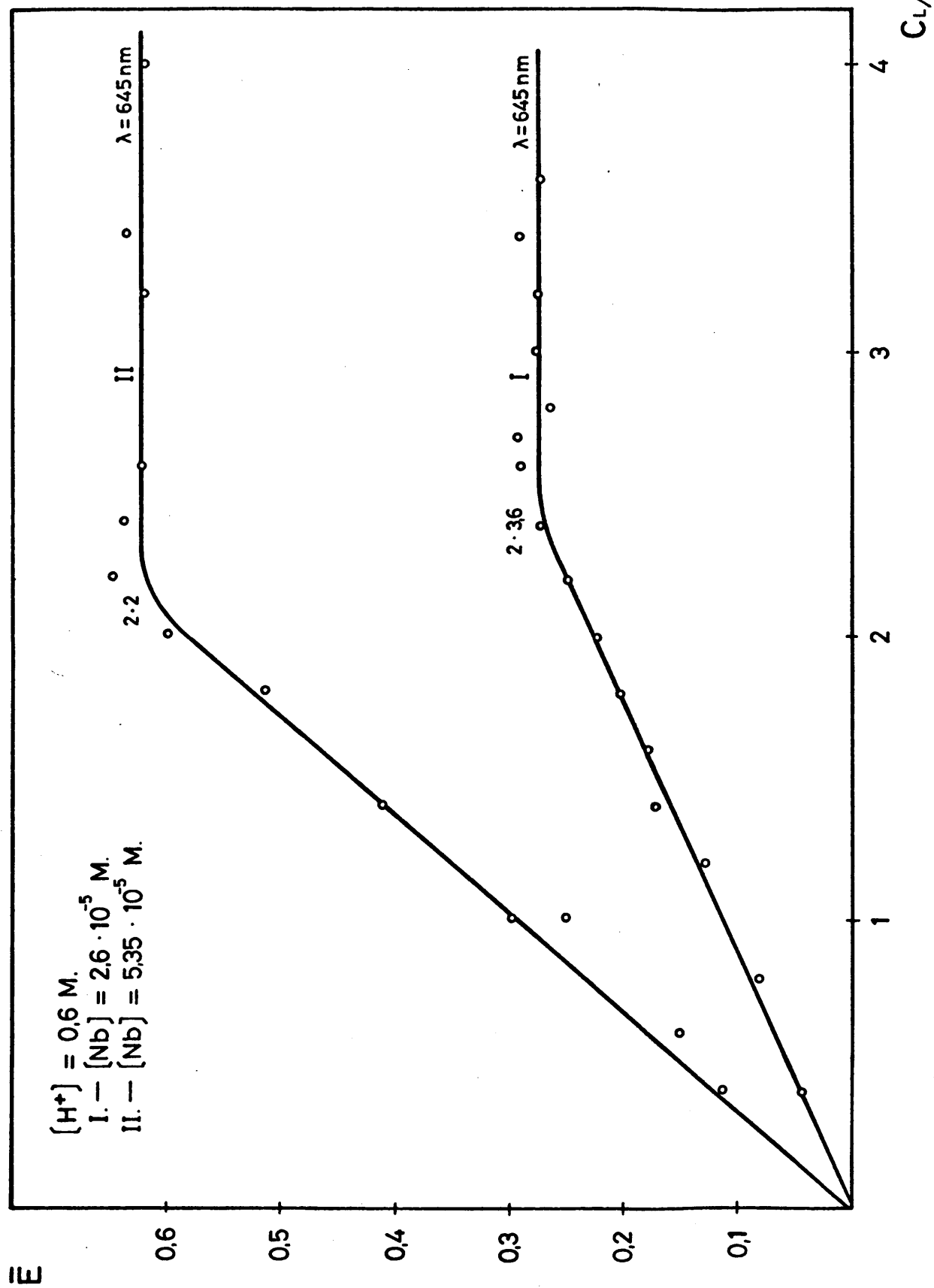


Fig. 28

ne lugar para relaciones de $C_L/C_M = 2,36$ y en el de la concentración $5,35 \cdot 10^{-5} M$ la relación obtenida de C_L/C_M es de 2,2. Como en el caso anterior de los ensayos para una concentración constante de ligando, variando dicha concentración se observan valores anómalos de la absorbancia para relaciones de C_L/C_M comprendidas en un intervalo próximo a la estequiometría del complejo (1:2).

Los resultados obtenidos, tanto manteniendo constante la concentración de catión como la de ligando, ponen de manifiesto que la relación estequiométrica Nb(V): Paladiazó I en el sistema ternario Nb(V)-Paladiazó I-BrPCA es de 1:2 cuando el compuesto ternario se forma en acidez baja (0,6 M) y en exceso del agente tensoactivo BrPCA.

La falta de precisión observada en los dos puntos de corte se debe a los valores anormales de la absorbancia obtenidos en las proximidades de la relación estequiométrica. Tales valores anormales y dispersos parecen indicar la posible presencia de otros complejos con características espectrofotométricas diferentes a la del sistema estudiado y que hacen su aparición de modo notable donde la disociación del sistema ternario es máxima; es decir, en las proximidades de la relación estequiométrica

b.- Medio 2,4 M en ácido clorhídrico.

Para la realización del método de las relaciones molares en medio 2,4 M en ácido clorhídrico se prepararon

dos series de matraces siguiendo el procedimiento general. En una serie se mantuvo constante la concentración de catión ($5,35 \cdot 10^{-5}$ M) y en la otra la concentración fija fué la de Paladiazó I ($1,07 \cdot 10^{-4}$ M).

Los resultados obtenidos, cuando se mantuvo constante la concentración de ligando y se varió la de catión, se han representado graficamente en la figura 29. Las medidas de absorbancia se realizaron filtrando frente a blanco espectrofotométrico de agua, por lo que la rama ascendente (exceso de catión) no pasa por el origen de coordenadas dado que el reactivo libre absorbe a la longitud de onda de 640 nm de las medidas. Sin embargo la segunda rama (exceso de catión) muestra una absorbancia constante frente a agua lo que implica la formación total de un solo complejo a partir de un cierto exceso del metal.

El punto de intersección de las dos ramas se obtiene para una relación $C_M/C_L = 0,8$ y $C_M/C_L = 0,88$ para las longitudes de onda de 640 nm y 370 nm respectivamente.

Los valores de la absorbancia obtenidos manteniendo fija la concentración de catión y variando progresivamente la de ligando (frente a blancos análogos de reactivo total) representados en función de la relación C_L/C_M se han representado graficamente en la Fig. 30.

El punto de intersección de las dos ramas se obtiene para una relación $C_L/C_M = 1,20$ para la longitud de onda de 645 nm. Se observa que para un intervalo de valores de C_L/C_M 1,3-1,7 las absorbancias obtenidas se desvían del hábito de la curva y adquieren valores anormalmente altos y dispersos.

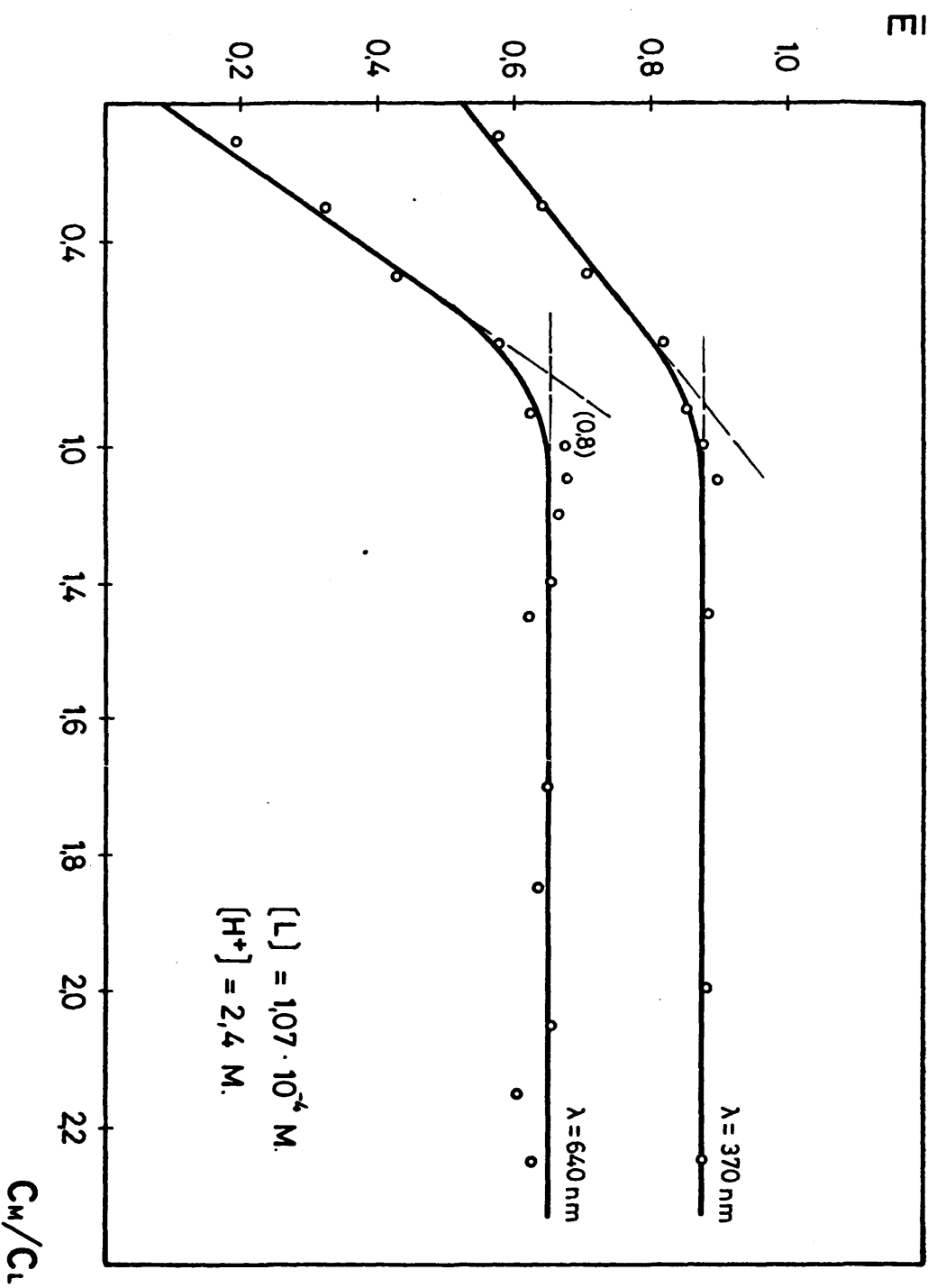


Fig. 29

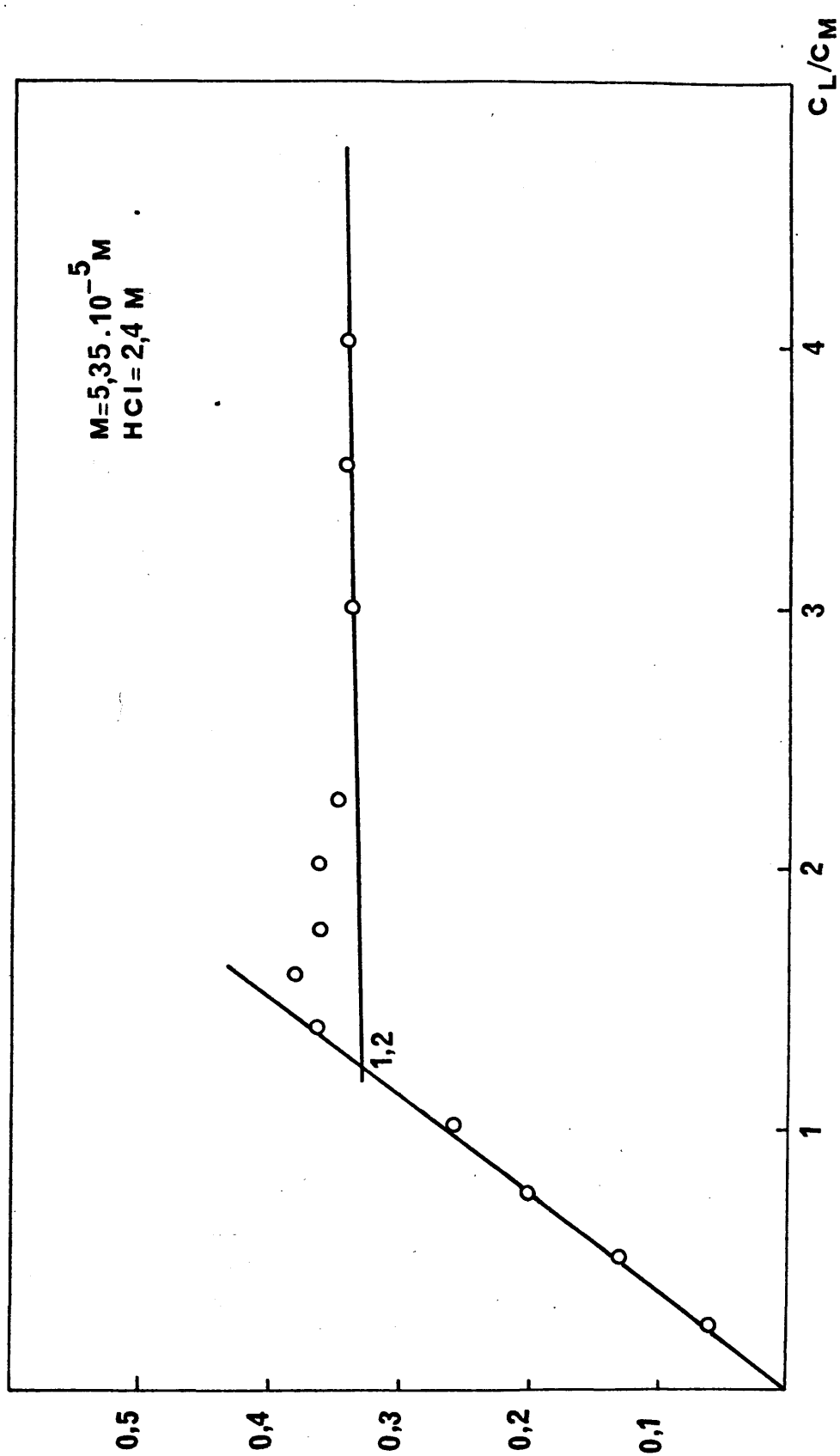


Fig 30

Los resultados experimentales permiten concluir que la relación estequiométrica Nb(V):Paladiazó I en medio 2,4 M en ácido clorhídrico y exceso de BrPCA es de 1:1

A lo largo de la investigación anterior sobre la estequiometría del posible complejo ternario utilizando el método de las relaciones molares se observaron en todos los casos resultados anómalos en las inmediaciones del punto estequiométrico.

Por otra parte la extrapolación de los tramos rectos alejados de dicho punto que permitieron, por el valor de C_M/C_L y C_L/C_M en los respectivos puntos de corte, deducir la relación estequiométrica Nb:Paladiazó I en las diferentes condiciones de trabajo estudiadas conducen a relaciones no demasiado precisas. En efecto, aunque el grado de precisión es suficiente para decir si se trata de complejos 1:1 ó 1:2 conviene recordar que tales relaciones molares se obtuvieron experimentalmente con errores del orden del 20-30 % (p.e. $C_M/C_L = 0,80$ ó $C_L/C_M = 1,20$ en lugar de obtener relaciones de 1,00 para las condiciones normales de acidez de 2,4 M en HCl)

Ambos hechos nos llevaron a investigar la posibilidad de que el reactivo estuviera impurificado y además que el otro (otros) componente del mismo reaccionara con el Nb(V), es decir, no se tratase de una impureza inerte.

Diversos ensayos realizados en nuestro laboratorio (122) condujeron al resultado de que la fracción de Paladiazó I empleada en nuestras experiencias se halla impurificada por un 24-25 % de Paladiazó III a pesar de las rectificaciones a que fué sometida en columna de Sephadex.

Puesto que, como se demostró en los estudios preliminares de la sección B.II, el diazocompuesto Paladiazó III reacciona con Nb(V) no es de extrañar que se obtengan valores anómalos en la Absorbancias en las proximidades de la relación estequiométrica del sistema ternario Nb-Paladiazó I-BrPCA donde la disociación del mismo será máxima permitiendo el equilibrio de formación de otros complejos.

Puesto que se dispone del reactivo Paladiazó III en alto grado de pureza se investigaron las características espectrofotométricas y la estequiometría del complejo que este reactivo origina con Nb en presencia de BrPCA.

3.1.2.- Estequiometría del complejo Nb(V)-Paladiazó III en presencia de Br-PCA.

Se inició el estudio de reaccionabilidad de Nb(V) con Paladiazó III en tres medios de acidez clorhídrica diferentes : 0,5, 2,4, y 4,0 M, estudiando el efecto que la sal cuaternaria BrPCA ejercía sobre el complejo binario. Para una concentración 0,5 M en HCl aparece turbidez que se acentúa en presencia de BrPCA. Es el único caso en que los espectros de absorción en presencia o en ausencia de BrPCA son diferentes, pero debido a la turbidez mencionada no significa evidencia de la formación de un complejo ternario.

En medios 2,4 y 4,8 M en ácido clorhídrico, el BrPCA no tiene efecto alguno sobre la coloración del sistema binario Nb-Paladiazó III ya que los espectros de absorción del complejo en exceso de metal tienen sus máximos correspondientes a la misma longitud de onda y solo se registran pequeñas diferencias en los valores de las absorbancias.

En la Fig. 31 se representan los espectros de absorción correspondientes al sistema Nb(V)-Paladiazó III-BrPCA para un exceso de catión $[Nb] = 5[L]$ que permite realizarlos frente a un blanco espectrofotométrico de agua (al evitar así la fuerte absorción del reactivo libre). La curva 31-I corresponde al espectro frente a agua realizado en un medio de ácido clorhídrico 4,8 M. La curva 31-II representa el mismo espectro obtenido en una acidez clorhídrica 2,4 M. A fines comparativos se ha incluido el espectro del sistema ternario Nb(V)-Paladiazó I-BrPCA correspondiente a la acidez intermedia mas utilizada de 2,4 M en ácido clorhídrico.

La observación de dicha figura demuestra que en el intervalo de longitud de onda donde existe la diferencia mas neta entre los espectros de los complejos respecto de los correspondientes a los reactivos libres (600-700 nm) los máximos de absorción aparecen a longitudes de onda muy similares en los tres casos. Sin embargo, es indudable que mientras el sistema Nb-Paladiazó I es "sensibilizado" por la adición de BrPCA, el complejo Nb-Paladiazó III no lo es.

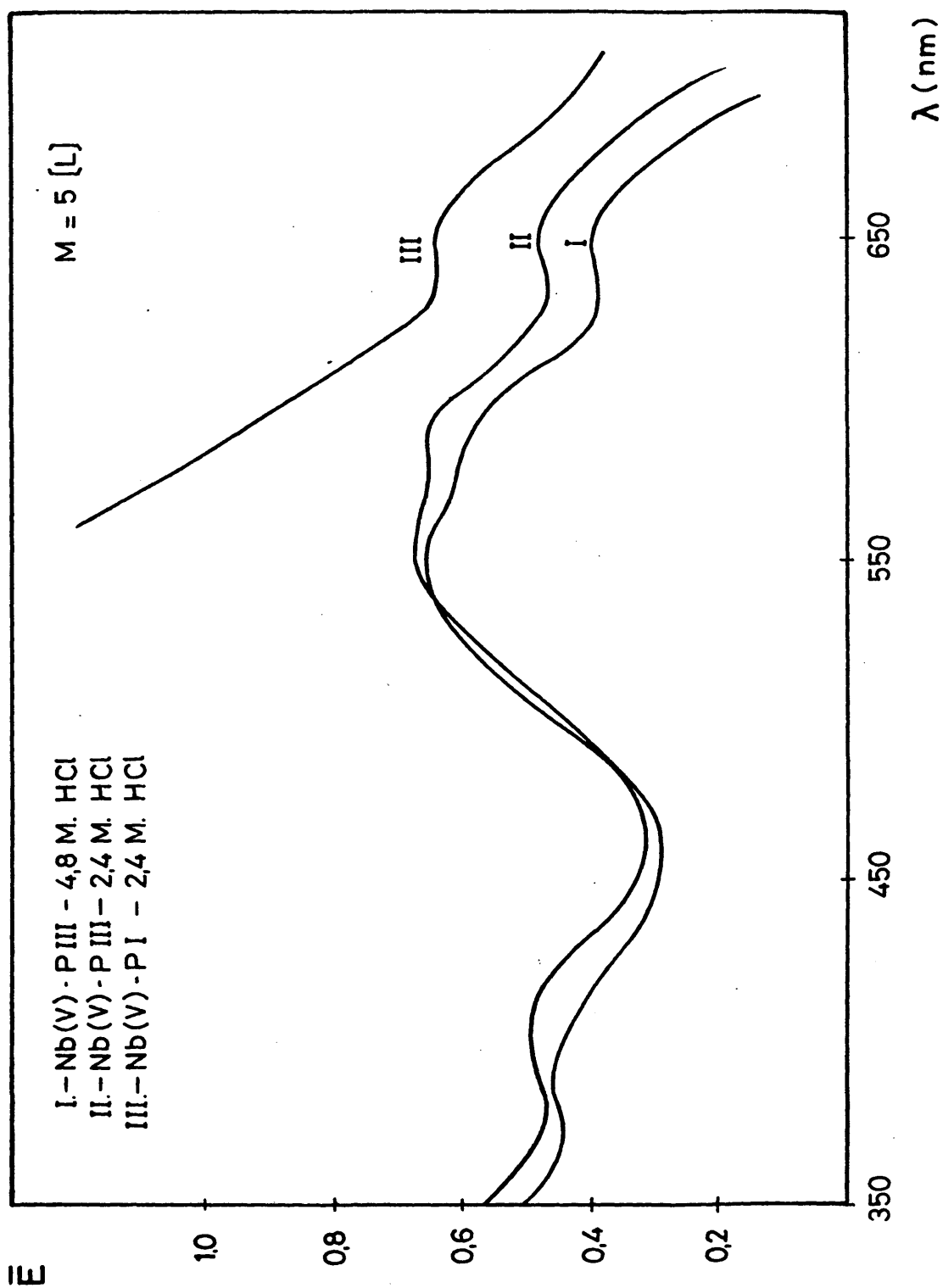


Fig. 31

- Velocidad de formación y estabilidad del complejo Nb-Paladiazó III.-

El estudio realizado sobre la velocidad de formación y estabilidad del complejo Nb-Paladiazó III, para los tres medios de acidez: 0,6, 2,4 y 4,8 M en HCl, demostró que la formación del complejo Nb(V)-Paladiazó III es instantánea. En lo que respecta a estabilidad se observó que en medio 2,4 y 4,8 M en HCl el complejo es muy estable hasta un tiempo de 60 minutos (y a partir de ese momento reactivo y complejo comienzan a precipitar por lo que no es posible realizar posteriores medidas de absorbancia).

- ESTEQUIOMETRIA DEL COMPLEJO Nb(V)-PALADIAZO III

Se consideró interesante conocer la relación estequiométrica Nb-Paladiazó III, ya que siendo éste el diazo derivado correspondiente al monoazo Paladiazó I podría arrojar nueva luz sobre la reacción estequiométrica del Nb(V) con el Paladiazó I.

Para la determinación de la estequiometría del complejo Nb(V)-Paladiazó III se utilizaron los métodos siguientes: a.- Método de las relaciones molares y b.- Método de las variaciones continuas isomolares.

Se eligió una acidez de 2,4 M en ácido clorhídrico para el desarrollo del color de este complejo binario

a.- Método de las relaciones molares.-

Para el establecimiento de la fórmula del complejo utilizando el método de las relaciones molares se preparó una serie de matraces en la cual se mantuvo constante la concentración de Paladiazó III y se fué variando progresivamente la de catión, de forma que la relación C_M/C_L variase de 0,2 a 5 unidades. Los espectros de absorción correspondientes se filtraron frente a blanco espectrofotométrico de agua. En el intervalo de C_M/C_L inferiores al punto estequiométrico del complejo, a los valores de absorbancia obtenidos se les restó el correspondiente al reactivo libre suponiendo que el complejo Nb(V)-Paladiazó III era del tipo 1:1 (método diferencial) para que las ramas rectas iniciales pasaran por el origen.

En la Fig. 32 se representó gráficamente los valores de la absorbancia frente a la relación C_M/C_L , donde puede observarse que tanto a la longitud de onda de 640 nm como a la de 530 y 390 nm los puntos de corte de las dos ramas asintóticas se obtienen para un valor de C_M/C_L de 1,1, lo cual pone de manifiesto que la estequiometría del complejo Nb:Paladiazó III es 1:1.

b.- Método de las variaciones continuas isomolares.-

La aplicación de este método para la determinación de la estequiometría del complejo Nb(V)-Paladiazó III se realizó de la siguiente forma: Se preparó una serie de matraces, siguiendo el método espectrofotométrico general,

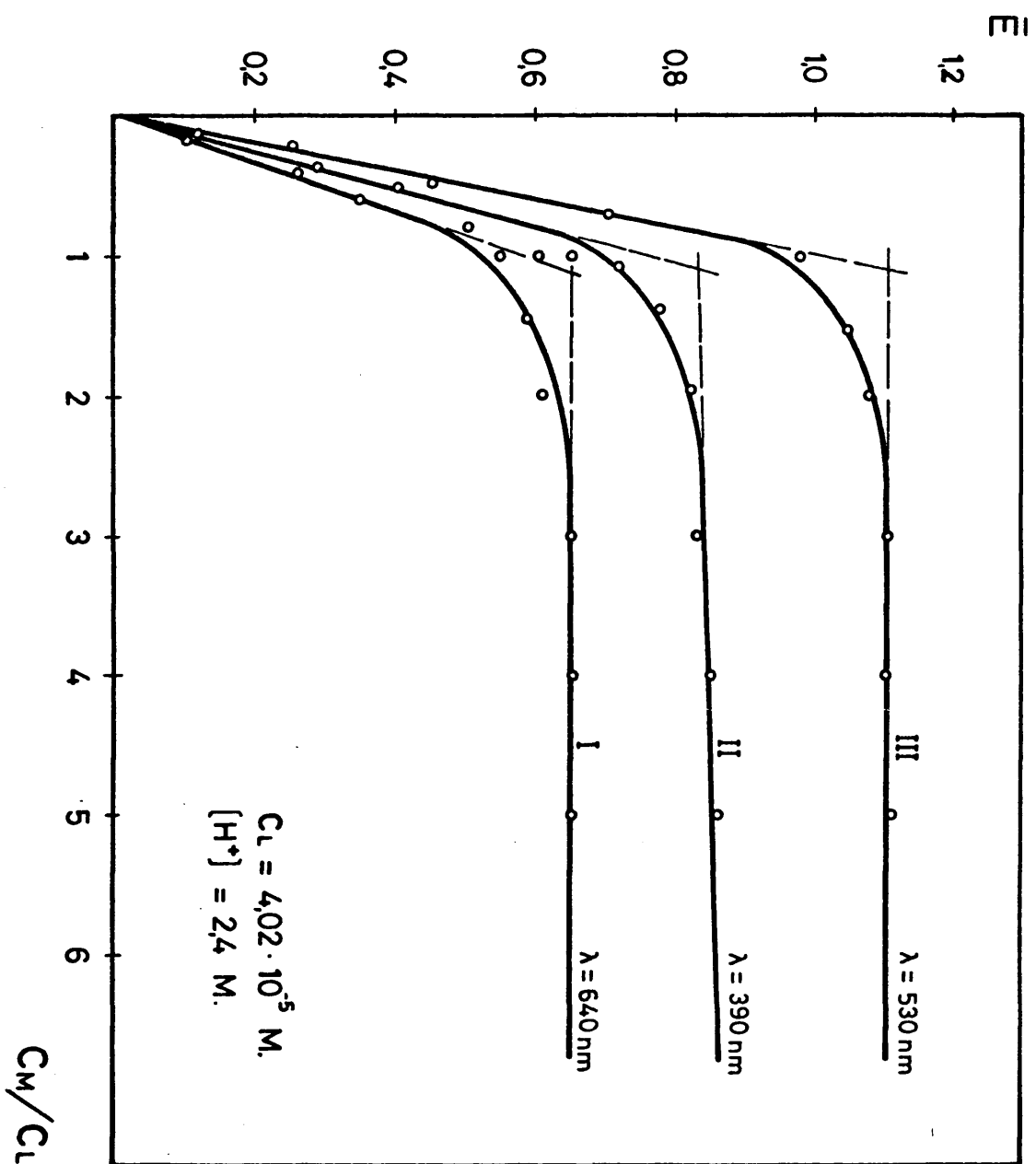


Fig.32

de forma que la fracción molar variase de 0,1 en 0,1 unidades, siendo $C_L + C_M = \text{Cte.}$ y cubriendo un intervalo de fracción molar del metal de 0,1 a 1. La concentración total empleada fué de $2,11 \cdot 10^{-4} \text{ M.}$

Las medidas de las absorbancias se efectuaron frente a blanco espectrofotométrico de agua. Al representar los valores de las absorbancias, corregidas restando las correspondientes a reactivo libre supuesta una estequiometría 1:1, en función de la fracción molar de Nb(V), se observa (Ver Fig. 33) que el complejo es de estabilidad moderada en las condiciones de la determinación fijadas (grado de disociación $\alpha = 7 \cdot 10^{-2}$), por lo que fué necesario para la determinación de la relación estequiométrica, proceder a la extrapolación de las ramas de la función representada para hallar el punto de intersección.

Se encontró que la absorbancia de las disoluciones es máxima cuando la fracción molar total es igual a 0,5 ($x_{\text{máx}} = 0,5$) que corresponde a la relación metal /ligando 1:1.

Discusión de los resultados.-

Los resultados obtenidos en el estudio espectrofotométrico del complejo Nb(V)-Paladiazó III, explican en parte la existencia de valores anómalos de la absorbancia en las proximidades a la relación estequiométrica del sistema Nb(V)-Paladiazó I-BrPCA (ver figuras 27-28-29 y 30) ya que los máximos de absorción del complejo Nb-Paladiazó

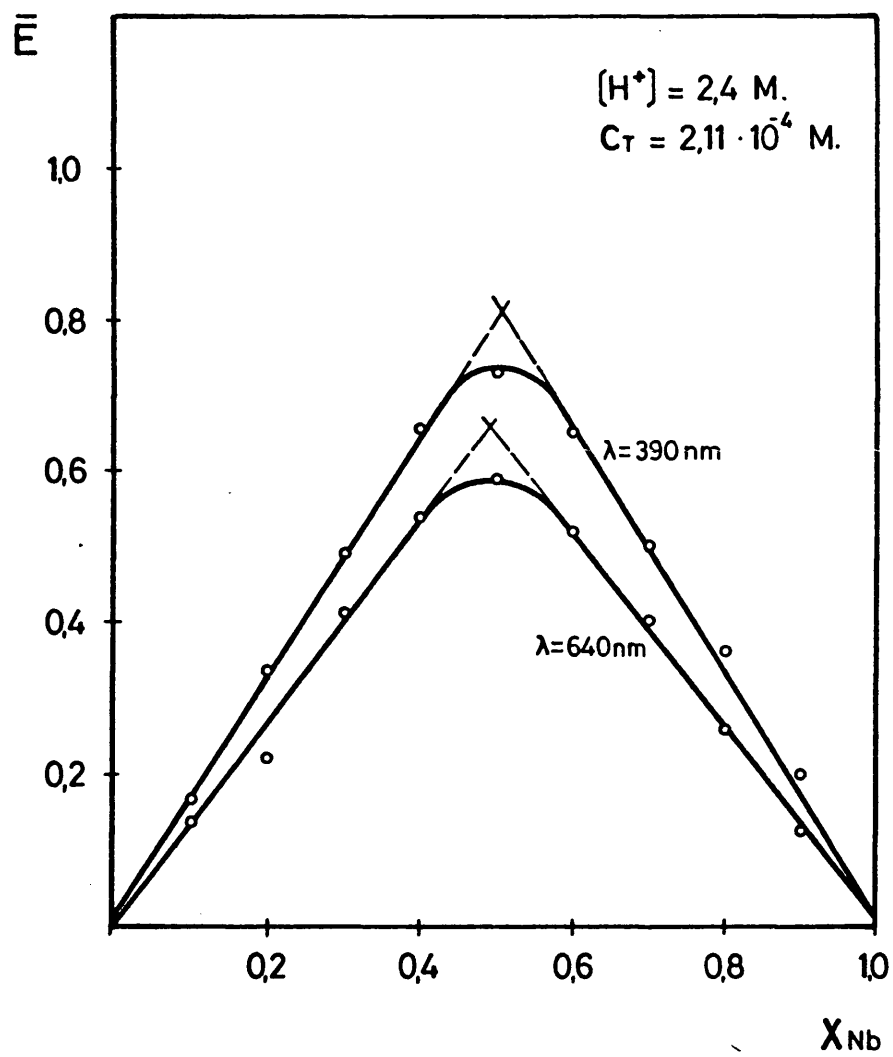


Fig.33

III se presentan a una longitud de onda análoga a los máximos correspondientes al Paladiazó I, con lo cual en dicho intervalo el Nb(V) procedente de la disociación podría reaccionar con el Paladiazó III existente como impureza en el reactivo Paladiazó I utilizado (122).

Tampoco es de extrañar que en una acidez relativamente baja en ácido clorhídrico, como es 0,5-1 M, la relación Nb(V):Paladiazó I pueda ser de 1:2 (Ver Figs. 27 y 28). En efecto: como vimos en el capítulo B.II el Paladiazó III posee dos grupos -N=N- quelantes mientras que el Paladiazó I tiene solamente uno de tales grupos; si el estudio anterior muestra que el complejo Nb(V)-Paladiazó III es de estequiometría 1:1 (utilizando el reactivo Paladiazó III en un grado satisfactorio de pureza) en la especie compleja Nb-Paladiazó I cabe esperar que se combinen dos moléculas de este último reactivo por cada molécula de Nb.

3.2. Estudio en exceso del ligando Paladiazó I: determinación de la relación Nb:BPCA en el complejo.

Con objeto de investigar la naturaleza química del sistema ternario en estudio y dilucidar si se trata o no de un complejo ternario con relaciones estequiométricas para los tres componentes, se llevó a cabo la aplicación del método de relaciones molares (como en la sección anterior 3.1) pero utilizando una concentración constante y en exceso de Paladiazó I y variando ahora la concentra

ció fija y constante del metal.

De nuevo se llevaron a cabo estas experiencias para dos medios de acidez distinta por cuanto en la sección precedente quedó establecido que la relación Nb:Paladiazó I: BPCA es del tipo 1:2:x en acidez 0,6 M en clorhídrico y 1:1:x en concentración 2,4 M en dicho ácido (es decir, la naturaleza química de la especie depende de la concentración en ácido).

En consecuencia, el presente estudio de relaciones molares Nb/BPCA (en exceso de Paladiazó I) se realizó para las dos condiciones de concentración en ácido clorhídrico límites (0,6 M y 2,4 M), en experiencias separadas.

a.- Medio 0,6 M en ácido clorhídrico.-

Se preparó, según el procedimiento general, una serie de matraces de 10 ml conteniendo una concentración fija de metal ($C_M = 5,35 \cdot 10^{-5} M$), una cantidad fija y en exceso de Paladiazó I ($C_L = 5 \cdot C_M$), 0,5 ml de HCl concentrado y se adicionaron cantidades crecientes de BPCA(L'), de forma que la relación C_L/C_M variase de 0,2 hasta 12. Los espectros de absorción se realizaron frente a blancos conteniendo la misma cantidad de Paladiazó I utilizada en la formación del complejo.

La Fig. 34 muestra graficamente los valores de absorbancia en función de la relación molar C_L/C_M a una longitud de onda de 645 nm (donde es menor la absorbancia del reactivo libre). El punto de corte de las dos ramas tiene lugar para un valor de $C_L/C_M = 4,18$, lo que indica que la

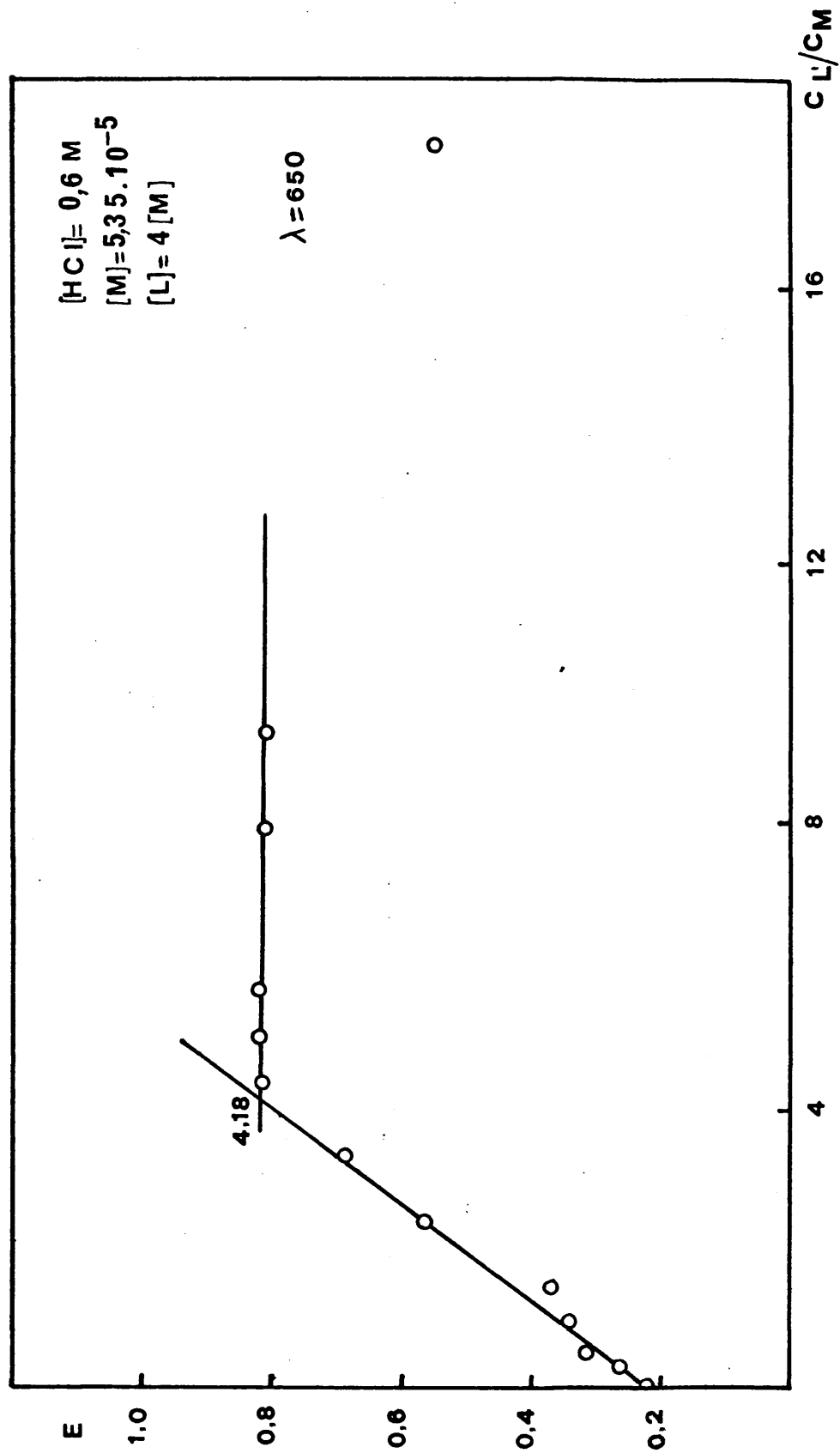


Fig 34

relación Nb(V):Paladiazó I:BPCA es aproximadamente 1:2:4 en el sistema ternario Nb-Paladiazó I-BPCA formado a baja acidez.

Asimismo, se observa que para concentraciones bajas en el agente tensoactivo (intervalo de valores de C_L/C_M comprendido entre 0 y 1) las absorbancias obtenidas no cumplen la ley de Beer, obteniéndose una serie de valores dispersos que se desvían netamente del hábito general de la curva $\bar{E} = f(C_L/C_M)$ consistente en dos rectas que se cortan (la disociación en el punto de corte o estequiométrico parece ser muy pequeña para las condiciones especificadas en la Figura).

b.- Medio 2,4 M en ácido clorhídrico.

La aplicación del método espectrofotométrico de la relación molar para la determinación estequiométrica Nb:BPCA en el complejo ternario formado en medio 2,4 M en ácido clorhídrico, se realizó siguiendo el mismo procedimiento y utilizando las mismas concentraciones de los componentes dados en el apartado anterior, excepto para la fijación de la acidez (2,0 ml de ClH concentrado).

Los resultados obtenidos se han representado gráficamente en la Fig. 35 (absorbancia en función de C_L/C_M) a una longitud de onda de 645 nm. El punto de corte de las dos ramas tiene lugar ahora para un valor de $C_L/C_M = 2,1$, lo cual pone de manifiesto que el sistema ternario Nb(V):Paladiazó I:BPCA, también en medio 2,4 M en HCl posee una fórmula estequiométrica, aunque distinta a la observada

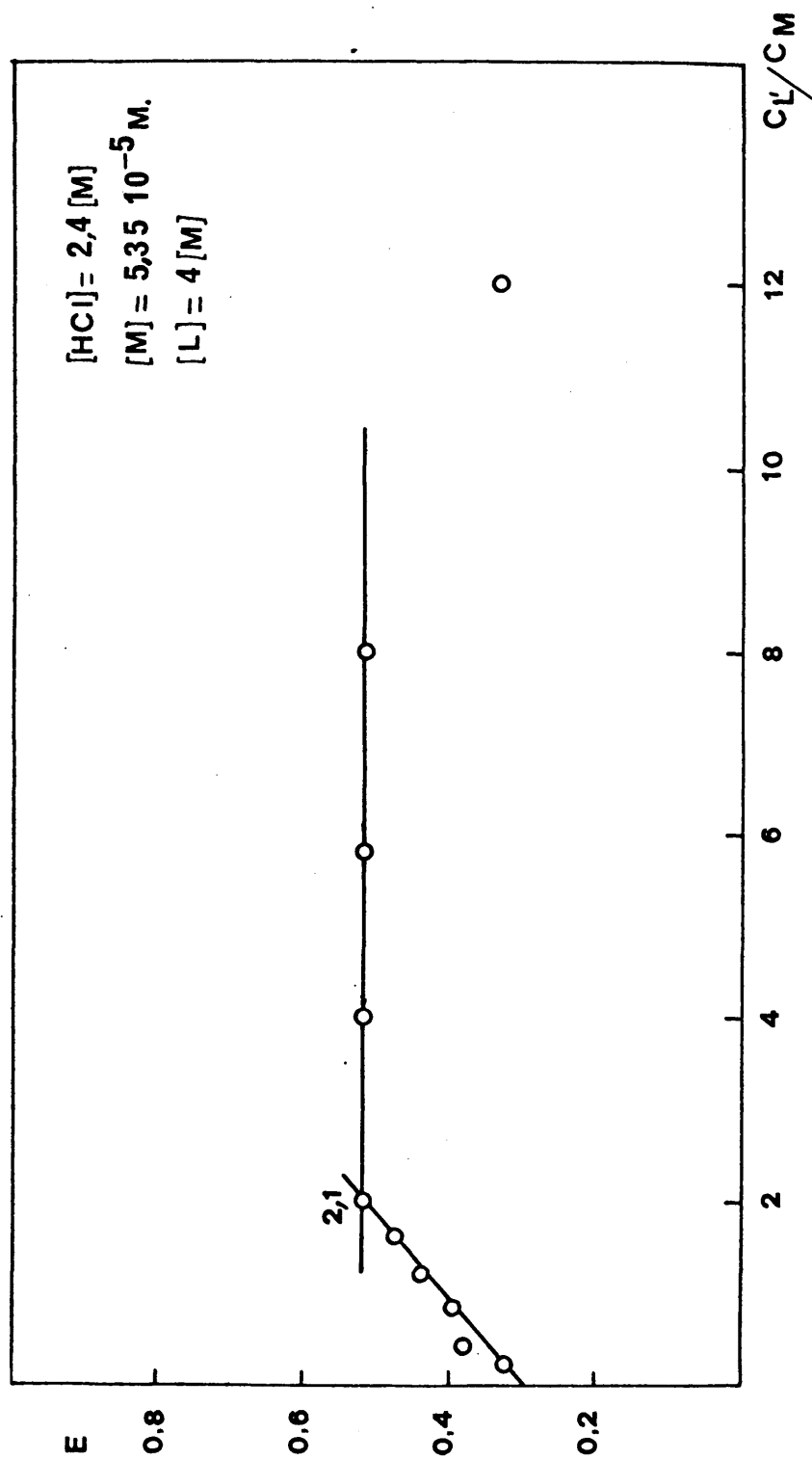


Fig 35

en medios de acidez menor, siendo la relación más probable del tipo 1:1:2 en los medios mas ácidos.

Igual que en el caso anterior (medio 0,6 M en HCl) se observó que para un intervalo de concentraciones de BPCA muy inferiores a la estequiométrica los valores obtenidos de absorbancia no cumplen la ley de Beer y por tanto se desvían del hábito normal de la curva $\bar{E} = f(C_L/C_M)$ (de nuevo constituida por dos líneas rectas).

Con la finalidad de determinar el origen de los valores dispersos de la absorbancia, obtenidos en las Figuras 34 y 35 ($\bar{E}=f(C_L/C_M)$) para concentraciones de BPCA muy inferiores a la relación estequiométrica del complejo, se realizó un estudio mas detallado de la variación de dichos valores con pequeñas variaciones de la concentración de BPCA. Es decir, se amplió el estudio de relaciones molares para el intervalo de C_L/C_M comprendido entre 0 y 0,4, en el cual los valores de la absorbancia no se ajustan a la ley de Beer. Con este propósito, se prepararon una serie de matraces de 50 ml conteniendo una concentración constante de Nb ($C_M=5,35 \cdot 10^{-5}$ M), 5 ml de reactivo Paladiazó I al 0,1% y 2,5 ml de ácido clorhídrico concentrado a los cuales se les adicionó cantidades crecientes de BPCA (de 0 a 2 ml) de concentración $2,6 \cdot 10^{-4}$ M. Las medidas de absorbancia se realizaron a 645 nm frente a blanco de reactivo conteniendo la misma cantidad de Paladiazó I utilizada en la formación del complejo.

A partir de los resultados experimentales obtenidos se calculó el valor de la relación $\Delta E/\Delta V$ siendo

ΔE = incrementos de la absorbancia.

ΔV = incrementos del volumen añadido

y dicha relación ("cambio del color" observado por unidad de volumen añadido de BPCA) se representó gráficamente frente a V, volumen de BPCA añadido.

La Fig.35a, curva I, resume los resultados de dicha representación.

Como puede observarse, en el intervalo de volumen añadido comprendido entre 0 y 2 ml de BPCA $2,6 \cdot 10^{-4}$ M, se produce un máximo de variación del color de muy pequeña intensidad para una adición de 0,83 ml lo que equivale a una concentración molar del agente tensoactivo de $4,1 \cdot 10^{-6}$. Utilizando concentraciones en el tensoactivo superiores se obtiene un cambio del color con V del BPCA mucho mas pronunciado correspondiente a la estequiometría del complejo (tramo de la derecha de la curva I en la Figura).

Este hecho, sugiere la posibilidad de que la concentración de $4,1 \cdot 10^{-6}$ M de BPCA corresponda a la concentración mínima a la cual se forman las micelas, es decir, a la CMC del agente tensoactivo (mínima concentración necesaria para que tenga lugar la reacción que origina el sistema ternario). Por esta razón se procedió a la determinación de la CMC del BPCA. El método mas sencillo y más ampliamente utilizado para esta determinación experimental se basa en el cambio brusco de color que tiene lugar en las soluciones que contienen el agente tensoactivo y un colorante adecuado de carga opuesta cuando la concentración del primero alcanza la CMC. Este cambio puede observarse bien sea visualmente o bien mediante una va-

loración fotométrica del colorante con una solución del agente tensoactivo.

En nuestro caso la CMC del BPCA se determinó utilizando dos colorantes: Fluoresceína y Eosina, de los cuales la Eosina resultó ser el más adecuado por originar una variación del color al añadir BPCA mucho más brusca y más fácilmente observable que con la fluoresceína.

El procedimiento operatorio fue el siguiente: Se tomaron diferentes alícuotas de una disolución de Eosina al 0,01%, se diluyeron a 50 ml con agua bidestilada y se transfirieron a una célula de valoración fotométrica de 100 ml.

Con una microbureta se añadieron cantidades crecientes de BPCA al 0,01% ($2,6 \cdot 10^{-4} \text{M}$) hasta obtener un valor constante de la absorbancia a una longitud de onda de 535 nm (a la cual la diferencia de los espectros de absorción del sistema Eosina-BPCA y Eosina pura es máxima).

Los resultados obtenidos se han representado también en la Fig.35a a fines comparativos (dE/dV en función del volumen de BPCA $2,6 \cdot 10^{-4} \text{M}$ añadido). La curva II corresponde a la valoración de 0,1 ml de Eosina, la curva III para 0,15 ml de Eosina y la curva IV para 0,2 ml de Eosina al 0,01%. Como puede observarse en los tres casos, se obtiene un máximo de "variación del color" para el mismo volumen de BPCA (0,83 ml), es decir, para una concentración $4,1 \cdot 10^{-6} \text{M}$. Dicha concentración coincide también con el primer máximo de "variación del color" obtenido al valorar el sistema Nb-Paladiazó I con BPCA. Todo ello pone de manifiesto que la formación de micelas parece tener una influencia importante en la formación del complejo ternario,

una CMC del tensoactivo que corresponde a $4,1 \cdot 10^{-6}$ M (mínima concentración para que tenga lugar la formación de micelas) la cual explica claramente la presencia de valores de absorbancia dispersos para concentraciones de BPCA del orden de esta CMC del tensoactivo (es decir, los resultados observados en las Figuras 34 y 35): el proceso que tiene lugar inicialmente, a bajas concentraciones de BPCA es la formación de agregados micelares hasta que al alcanzarse la CMC tiene lugar un brusco cambio inicial de color como se ve en los valores de absorbancia discrepantes del hábito de las curvas. Solo después de alcanzarse dicha concentración micelar crítica comienza a formarse el verdadero complejo ternario (cumplimiento de la ley de Beer a partir de dicho valor) con estequiometría perfectamente definida (correspondiente a la concentración de BPCA que origina de nuevo un abrupto cambio en la función $d\bar{E}/dV$ en función de V).

A la luz de toda la información obtenida parece claro que la Reacción Sensibilizada que tiene lugar cuando el tensoactivo catiónico PCA^+ se acopla con el complejo binario Nb-Paladiazó I se debe a la formación de verdaderos complejos ternarios del tipo de "asociación iónica", y, además, en el mecanismo de formación de dicho complejo ternario el agente tensoactivo desempeña una doble función: de un lado asegura la presencia de una concentración mínima de reactivo para la formación de micelas (CMC), sin cuya presencia la reacción no tendría lugar, y de otro el PCA^+ reacciona ulteriormente, originando un par iónico (probablemente sobre la gran superficie de las micelas) con el quelato Nb-Paladiazó I.

Esta "asociación iónica" debe tener lugar al acoplar se el tensoactivo PCA^+ , de carga positiva, con la carga negativa que el complejo binario Nb-Paladiazó I posee en virtud de los dos grupos sulfónicos típicos del resto "ácido cromotrópico". En efecto: en el complejo ternario que se forma en medios muy ácidos cada Nb coordina una sola molécula de Paladiazó I y por consiguiente las moléculas de PCA^+ necesarias para neutralizar la carga de los dos grupos sulfónicos correspondientes deben ser dos (complejo 1:1:2). Sin embargo, en el complejo ternario formado en acidez inferior a 1 M en HCl, cada Nb coordina dos moléculas de Paladiazó I y por tanto serán necesarias cuatro moléculas de PCA^+ para neutralizar la carga negativa del complejo binario resultante (complejo 1:2:4).

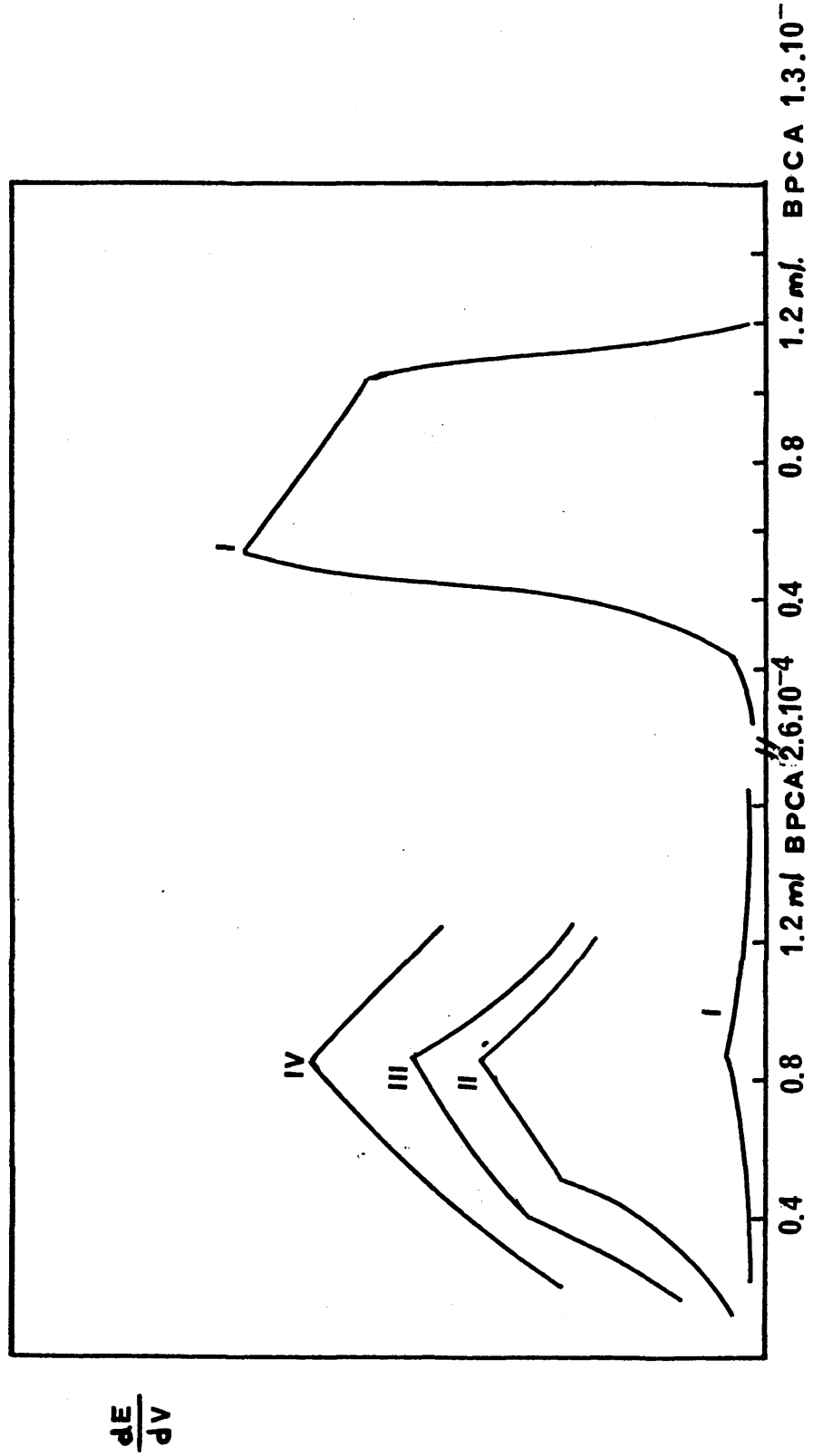


Fig. 35 a

IV.4. CARACTERISTICAS ANALITICAS DE LA REACCION Nb(V)-PALADIAZO I SENSIBILIZADA POR LA ADICION DE BROMURO DE PIRIDIL-CETIL-AMONIO.

4.1.- Curvas de Calibrado: Cumplimiento de la Ley de Beer. Sensibilidad y precisión.

Una vez establecidas las condiciones experimentales óptimas para el desarrollo completo del color del sistema ternario Nb(V)-Paladiazó I-BrPCA, se procedió a determinar las características analíticas de dicha reacción.

El estudio del rango de concentraciones de Nb(V) para las cuales se cumple la ley de Beer, correspondiente al sistema ternario se realizó en dos condiciones de concentración de ácido clorhídrico diferentes: a) 1,0 M y b) 4,0 M.

La realización de ambas "líneas de calibrado" se justifica por el hecho de que en una concentración 1 M en ácido clorhídrico el complejo Nb-Paladiazó I-BrPCA proporciona una determinación de Nb(V) altamente sensible; en acidez 4,0 M el método es sin duda menos sensible pero la elevada acidez hace prever un método de determinación de Nb(V) más selectivo. Como ya se dijo anteriormente, la reaccionabilidad de los derivados azoicos en medios francamente ácidos, les confiere una de sus características

analíticas: su gran selectividad.

a.- Medio 1 M.

Para verificar el rango de concentraciones en el cual el complejo coloreado se ajusta a la ley de Beer se preparó una serie de muestras en matraces aforados de 10 ml con concentraciones variables de Nb(V) (de 1 a 8 $\mu\text{g/ml}$) a las cuales se les adicionó: 0,8 ml de ácido clorhídrico concentrado, 1 ml de reactivo "Paladiazó I" al 0,1%, y 1,0 ml de bromuro-piridil-cetil-amonio al 0,1 %.

Las medidas de absorbancia, realizadas al cabo de 45 minutos después de adicionar el reactivo, se llevaron a cabo a las longitudes de onda de 650, 595 y 560 nm, empleando como "blanco" una solución que contenía Paladiazó I y BrPCA en las mismas condiciones que las muestras pero exentas de Nb(V).

Los resultados obtenidos se resumen en la Tabla XXXIII para las dos longitudes de onda mas representativas del sistema ternario.

La representación gráfica de tales resultados demuestra que la ley de Beer se cumple para un intervalo de concentración de Nb(V) de 1 a 5 ppm. (Ver Fig. 36).

La sensibilidad de la determinación de Nb(V) en medio 1,0 M en ácido clorhídrico, expresada en términos del coeficiente de extinción molar, obtenido a partir de la ecuación:

$$\epsilon = \frac{\text{Abs.}}{l.c}$$

resultó ser de $(8,4 \pm 0,05) 10^3$ para una longitud de onda de 645 nm y de $(1,87 \pm 0,01) 10^4$ l mol⁻¹ cm⁻¹ para una longitud de onda de 560 nm.

La precisión, expresada en términos de la desviación típica, fué de $\pm 0,36\%$ a una longitud de onda de 560 nm y de $\pm 0,61\%$ para $\lambda = 645$ nm, para 10 determinaciones análogas de 3 µg/ml de Nb(V) siguiendo el método espectrofotométrico general. (Ver Tabla XXXIV)

TABLA XXXIII

Estudio del cumplimiento de la ley de Beer.

Nb (ppm)	Abs. $\lambda = 645$ nm	Abs. $\lambda = 560$ nm
1,0	0,11	0,22
2,0	0,18	0,41
3,0	0,28	0,60
3,4	0,30	0,68
4,0	0,35	0,80
5,0	0,45	1,01
6,0	0,52	1,10
8,0	0,65	1,11

Como puede verse en la figura 36 (representación de la absorbancia frente a la concentración de Nb(V)), la ley de Beer, para ambas longitudes de onda, se cumple para un intervalo de concentración de Nb de 1 a 5 ppm.

TABLA XXXIV

Precisión de las determinaciones. Desviación típica.

Abs. 645 nm	$(x-\bar{x})^2 10^{-5}$	$\sigma\%$	Abs. 560 nm	$(x-\bar{x})^2 10^{-5}$	$\sigma\%$
0,227	0	0,61	0,620	0,9	0,36
0,224	0,9		0,620	0,9	
0,223	1,6		0,620	0,9	
0,225	0,4		0,620	0,9	
0,225	0,4		0,620	0,9	
0,225	0,4		0,630	4,9	
0,227	0,0		0,615	6,4	
0,235	6,4		0,640	28,9	
0,235	6,4		0,625	0,4	
0,230	0,9		0,625	0,4	
-----	-----		-----	-----	
2,27	17,4 10^{-5}		6,23	4,55 10^{-4}	
$\bar{x} = 0,227$			$\bar{x} = 0,623$		

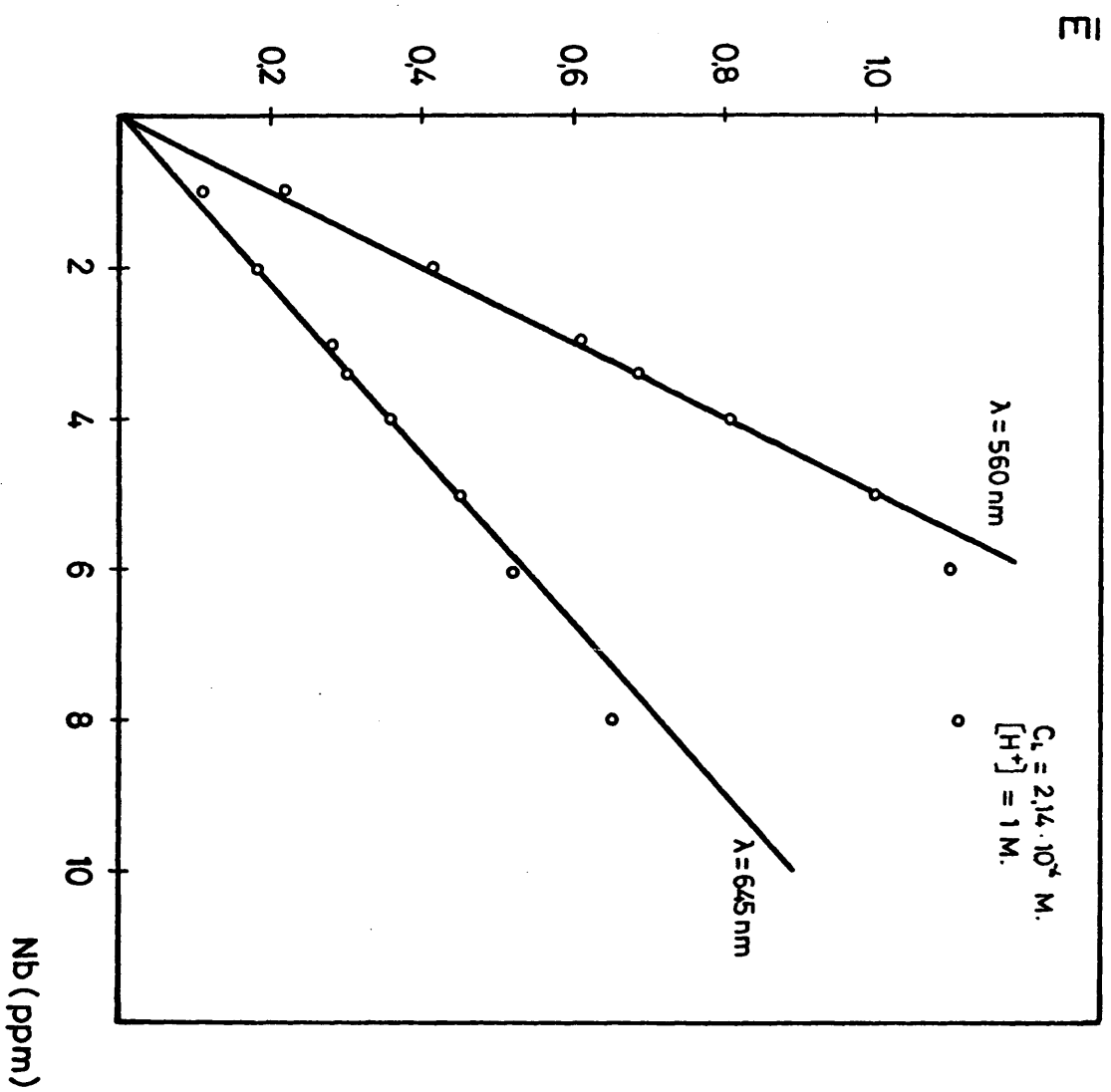


Fig. 36

b.- Medio 4,0 M.

El método operativo, para la verificación de la ley de Beer, fué el siguiente: Se preparó una serie de muestras en matraces de 10 ml conteniendo concentraciones variables de Nb(V) (de $1,07 \cdot 10^{-5}$ M a $1,07 \cdot 10^{-4}$ M), a las cuales se les adicionó: 3,3 ml de ácido clorhídrico concentrado, 1,0 ml de reactivo "Paladiazó I" al 0,1 %, 1,0 ml de bromuro de piridil-cetil-amonio al 0,1 % y agua bi destilada hasta el enrase de 10 ml.

Las medidas de absorbancia, realizadas al cabo de 40 minutos después de adicionar el reactivo, se llevaron a cabo a las longitudes de onda de 650 y 560 nm frente a blanco de reactivo análogo, exento de Nb(V).

Los resultados obtenidos se resumen en la Tabla XXXV para las dos longitudes de onda mas representativas del sistema ternario.

La representación gráfica de tales resultados demuestra que la ley de Beer a una longitud de onda de 650 nm se cumple para un intervalo de concentración en Nb de 1 a 9 ppm, mientras que para una longitud de onda de 560 nm (en la que el reactivo absorbe intensamente) la ley de Beer solo se cumple para un intervalo de concentración de Nb(V) de 4 a 9 ppm (Ver Fig. 37).

La sensibilidad de la determinación de Nb(V) en medio 4,0 M en ácido clorhídrico, expresada en términos del coeficiente de extinción molar, resultó ser de $(7,40 \pm 0,03) \cdot 10^3$ para una longitud de onda de 650 nm y de $(1,20 \pm 0,02) \cdot 10^4$ l mol⁻¹ cm⁻¹ para una longitud de onda de 560 nm.

TABLA XXXV

Estudio del cumplimiento de la ley de Beer.

Nb (ppm)	Abs. 650 nm	Abs. 560 nm
1	0,07	---
2	0,15	---
3	0,22	---
4	0,32	0,46
5	0,40	0,55
6	0,47	0,66
7	0,55	0,79
8	0,61	0,90
9	0,70	0,98
10	0,74	1,06

(---) No fué posible realizar las medidas de absorbancia debido a variaciones fundamentales en los máximos de los espectros de absorción

La precisión, expresada en términos de la desviación típica, fué de $\pm 0,49$ % para una longitud de onda de 650 nm y de $\pm 2,02$ % para $\lambda = 560$ nm., para 10 determinaciones análogas de 3 $\mu\text{g/ml}$ de Nb(V) siguiendo el método espectrofotométrico general. (Ver Tabla XXXVI).

TABLA XXXVI

Precisión de las determinaciones. Desviación típica.

Abs. 650 nm	$(x-\bar{x})^2 \cdot 10^{-5}$	%	Abs. 560 nm	$(x-\bar{x})^2 \cdot 10^{-3}$	%
0,410	6,4	0,49	0,525	3,02	2,02
0,417	0,1		0,545	1,22	
0,415	0,9		0,552	0,78	
0,415	0,9		0,565	0,22	
0,512	3,6		0,592	0,14	
0,417	0,1		0,595	0,22	
0,427	8,1		0,622	1,76	
0,425	4,9		0,610	0,90	
0,425	4,9		0,620	1,60	
-----	-----		-----	-----	
$\Sigma=3,79$	$\Sigma=2,99 \cdot 10^{-4}$		$\Sigma=5,22$	$\Sigma=9,86 \cdot 10^{-3}$	
$\bar{x}=0,418$			$\bar{x}=0,58$		

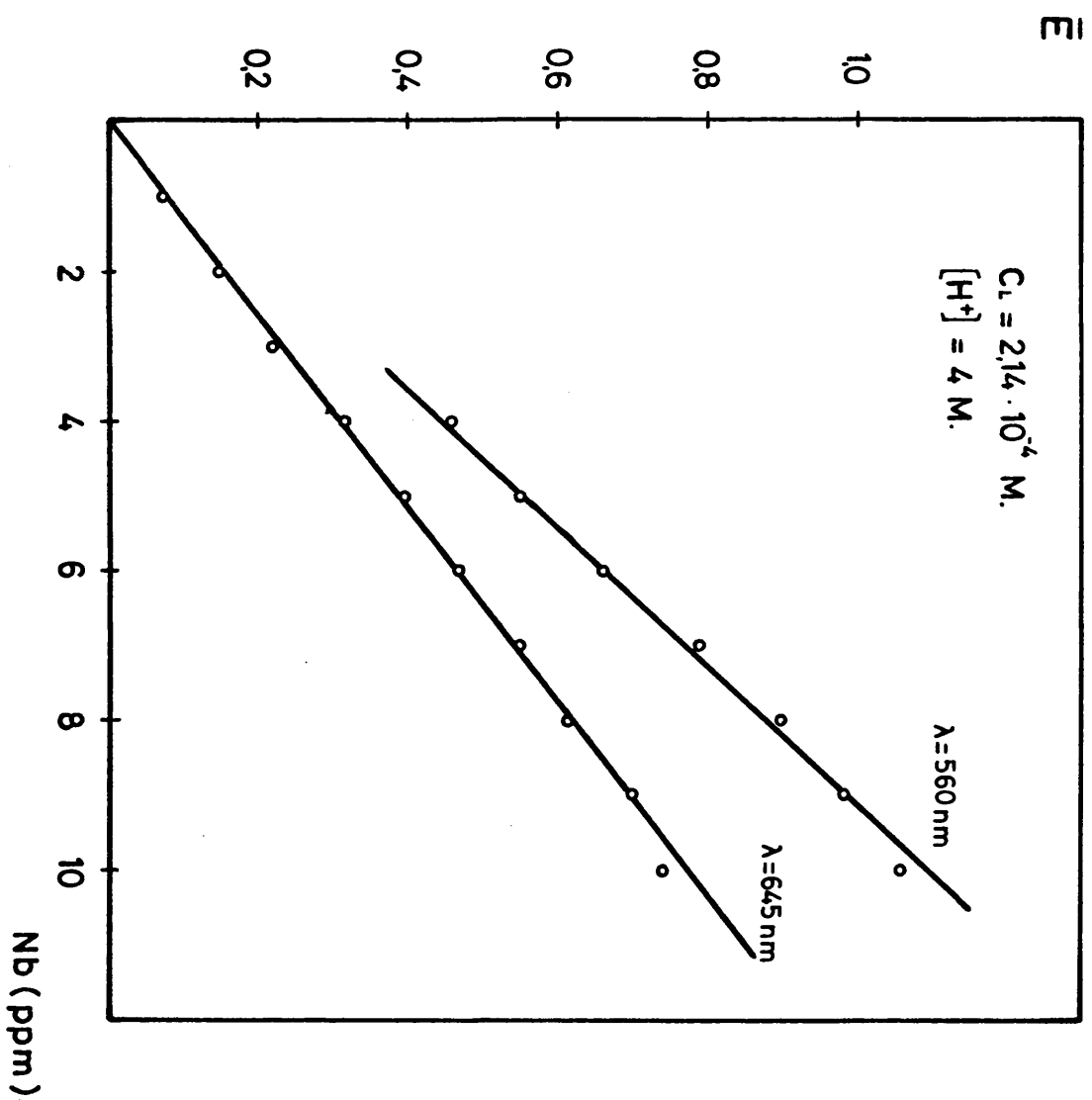


Fig. 37

4.2.- Estudio de las interferencias.

El estudio de los posibles elementos interferentes y su influencia en la determinación de Nb(V) se realizó en los dos medios de acidez ya comentados en los que se verificó el cumplimiento de la ley de Beer-Lambert.

El efecto de estos elementos extraños sobre la colocación del complejo ternario Nb(V)-Paladiazol-BrPCA se controló mediante la comparación de las absorbancia de referencia (correspondiente a una cantidad de Nb(V) de la disolución patrón) y la absorbancia de la misma cantidad de Nb(V) en presencia del elemento posible interferente. Los elementos elegidos fueron los que suelen acompañar al Nb en aceros y aleaciones al niobio: Mo(VI), Bi(III), Na(I), Cu(II), Ba(II), Al(III), Mg(II), Mn(II), Co(II), Ni(II), Cr(III), Ca(II), Fe(III), Si(IV), V(V), Pb(II), Fe(II) y Ti(IV). En cuanto a los aniones, se estudiaron: Tartratos, EDTA, F^- y PO_4^{3-} a menudo utilizados como "complejantes auxiliares" y estabilizadores de las disoluciones de Nb(V).

Se efectuó un estudio comparativo de la selectividad de la determinación de Nb(V) en los dos medios de acidez: 1 y 4 M en HCl, investigando la influencia de la presencia de elementos extraños en cada caso. Para ello se investigó inicialmente el efecto sobre la absorbancia de una relación Nb:interferente de 1:100 en peso, y, co-

mo cabía de esperar, se observó que el número de interferencias producidas era mucho menor en el caso de una acidez 4,0 M en ácido clorhídrico. En efecto: Para los excesos ensayados de 100:1, en la acidez 1,0 M producían interferencias mas o menos serias casi todos los elementos estudiados. Así pues, para el estudio detallado de la presencia de elementos extraños en la determinación de Nb(V) se seleccionaron aquellas condiciones de acidez que ofrecían el procedimiento mas selectivo (caso de necesitar una mayor sensibilidad en la determinación, como la que proporciona el operar en $[HCl] = 1\text{ M}$, sería preciso recurrir a procesos previos que asegurasen la selectividad p. e. extracción con disolventes orgánicos).

Los resultados obtenidos de la influencia de diversos iones extraños en la determinación de $3,0\text{ }\mu\text{g/ml}$ de Nb(V), en medio 4 M en ácido clorhídrico se dan en la Tabla XXXVII, en la que puede observarse que solo un número de elementos relativamente pequeños interfieren seriamente en la determinación de Nb.

A la vista de los resultados dados en la Tabla XXXVII se vió que los elementos que producen interferencias mas serias son: Fe(II) y(III), V(V), y Ti(IV). Para realizar el estudio del tipo de interferencia se realizaron los espectros de absorción de estos elementos con Paladiazó I y BrPCA, en las mismas condiciones de acidez en que se determinó el Nb, frente a blanco de reactivo análogo. Los resultados obtenidos demostraron que estos elementos interferentes formaban distintos complejos con el Paladiazó I en presencia de BrPCA, cuyos espectros de absorción presentaban máximos de intensidad a las mismas λ que el correspondiente complejo de Nb

TABLA XXXVII

Proporciones de elementos interferentes tolerables en la determinación de Nb(V).

Elemento	Estado	Relación M:Nb en peso
Mo(VI)	$\text{Mo}_7\text{O}_{24}(\text{NH}_4)_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	50:1
Na(I)	SO_4Na_2	100:1
K(I)	ClK	100:1
Cu(II)	SO_4Cu	50:1
Al(III)	$(\text{NO}_3)_3\text{Al}$	100:1
Si(IV)	SiO_2	1:1
Ni(II)	$(\text{NO}_3)_2\text{Ni} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	100:1
Mg(II)	$\text{SO}_4\text{Mg} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	50:1
Co(II)	$(\text{NO}_3)_2\text{Co} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	50:1
Cr(III)	$(\text{NO}_3)_3\text{Cr} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	5:1
Fe(III)	Fe electrolítico	10:1
Pb(II)	$(\text{NO}_3)_2\text{Pb}$	100:1
Mn(II)	$\text{SO}_4\text{Mn} \cdot \text{H}_2\text{O}$	100:1
Fe(II)	$\text{SO}_4\text{Fe}(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	interfiere
V(V)	VO_3NH_4	interfiere
Ti(IV)	Cl_4Ti	interfiere.

Dada la importancia técnica de la presencia de hierro en aceros y otras aleaciones al Nb es importante hacer notar que en este caso, con Paladiazó I + BrPCA, la interferencia producida por relaciones Fe:Nb superiores a 10:1 no pueden eliminarse recurriendo a la reducción $\text{Fe(III)} + 1 \text{ e}^- \longrightarrow \text{Fe(II)}$ mediante reductores como el clorhidrato de hidroxilamina o el ácido ascórbico (que era un procedimiento viable en el caso de utilizar el reactivo Clorofosfonazo III). La razón de ello es que la presencia de Fe(II) molesta en un grado muy superior a lo que lo hace el Fe(III). Un procedimiento para conseguir la eliminación de la interferencia del Fe en muestras donde la proporción Fe:Nb sea superior a 10:1 podría ser por vía de enmascaramiento: el estudio del efecto de diversos enmascarantes del Fe(III) tales como EDTA, ácido tartárico, ácido fosfórico, fluoruros etc. sobre la determinación de Nb(V) por el método que se propone es, en principio, de gran utilidad para dicho propósito. Como por otra parte algunos de estos enmascarantes son reactivos comunmente utilizados como "complejantes auxiliares" para estabilizar las disoluciones de Nb(V) se procedió a investigar las concentraciones máximas permisibles de los mismos en la determinación de Nb(V) con Paladiazó I y BrPCA.

-El ácido fosfórico inhibe el desarrollo del complejo, de forma que la relación máxima permitida (en peso) con respecto al Nb(V) es de 100:1. Concentraciones superiores dan como resultado grandes disminuciones en los valores de absorbancia hasta llegar a hacerse 0.

- La presencia de ácido tartárico máxima permitida para la determinación de Nb(V) es del 0,2%. Mayores concentraciones dan como resultado una pérdida de sensibilidad en la determinación del metal.

- En cuanto a los oxalatos y fluoruros, ambos poseen un poder enmascarante sobre el Nb(V) muy grande, de tal forma que no tiene lugar el desarrollo del complejo ternario aún en presencia de concentraciones muy pequeñas de ellos. Sin embargo en presencia de EDTA es posible la determinación de Nb en una concentración máxima 0,025 M.

- La presencia de aniones tales como: sulfatos, cloruros, nitratos, acetatos etc. no interfieren en la determinación de Nb con Paladiazó I + BrPCA.

La Tabla XXXVIII nos ofrece las concentraciones máximas de aniones permisibles para la determinación de 4 $\mu\text{g/ml}$ de Nb(V).

TABLA XXXVIII

Concentraciones máximas permitidas de aniones enmascaramentes en la determinación de Nb(V).

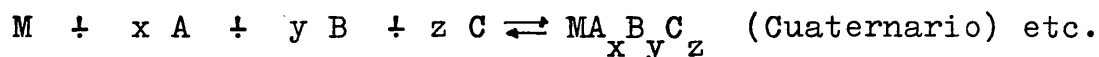
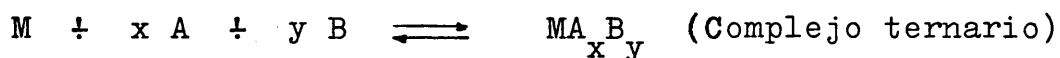
Aniones enmascarantes	Estado	Concentración máxima permitida
$\text{C}_4\text{O}_6^{=}$	Acido Tartárico	0,2%
Oxalatos	Acido oxálico	10^{-5} M
Fluoruros	FNa	10^{-5} M
EDTA	sal disódica	0,025 M
Fosfatos	$\text{PO}_4\text{Na}_2\text{H}$	$5,3 \cdot 10^{-3}$ M.

B.V. ESTUDIO ANALITICO DEL COMPLEJO TERNARIO Nb-SNAZOX-
-PEROXIDO DE HIDROGENO.

V.1. ESTABLECIMIENTO DE LAS CONDICIONES OPTIMAS PARA LA FORMACION DEL COMPLEJO TERNARIO Nb-SNAZOX-H₂O₂.

- Introducción: Los complejos de ligandos mixtos en el análisis por espectrofotometría.

Como es sabido se denominan "complejos de ligandos mixtos" a aquellos compuestos de coordinación en los que un ión metálico se coordina con dos o más ligandos distintos, según las posibles reacciones.

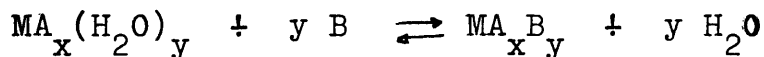


En la práctica la mayoría de los complejos mixtos son ternarios, es decir, contienen solo dos tipos de ligandos, siendo sin duda los complejos ternarios los mas importantes desde el punto de vista analítico.

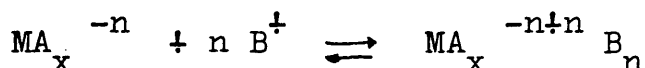
West y otros autores clasifican los complejos ternarios en dos grandes categorías: a) del tipo de "asociación iónica" y b) del tipo "coordinación insaturada".

Los complejos ternarios de "coordinación insaturada" son los que se originan cuando el ión central de un complejo binario (entendiendo por tal un complejo constituido por el ión central y un solo tipo de ligando, A,

cualquiera que sea su relación estequiométrica) tiene posiciones de coordinación libres (u ocupadas por el disolvente) y por tanto disponibles para una reacción ulterior con un ligando de diferente naturaleza:



Alternativamente, cuando las moléculas del ligando A ocupan todas las posiciones de coordinación en torno al ión metálico pero el complejo binario resultante queda con carga eléctrica neta es posible una asociación iónica con un ión de carga opuesta. p.e. una sal "onio" o un colorante básico. Así se origina el correspondiente "par iónico" o complejo de asociación iónica, separable de la solución p.e. mediante extracción.



A este tipo de complejos debe corresponder el sistema ternario anteriormente estudiado de Nb(V) con Paladiazó I y la sal cuaternaria bromuro de piridil-cetil-amonio. En efecto: los grupos sulfónicos del Paladiazó I que lógicamente no participan en el enlace correspondiente con el Nb(V) originan la solubilidad en agua del complejo binario gracias a la carga negativa de dichos grupos. Al interaccionar este complejo binario con la sal cuaternaria de forma catiónica, y por tanto con carga neta positiva, probablemente tiene lugar la formación del correspondiente complejo de asociación iónica.

En lo que se refiere a la importancia general de

estos complejos mixtos se puede decir que siempre que un catión se halle en una disolución en presencia de dos o mas ligandos diferentes existe la probabilidad elevada de formación de complejos mixtos . De hecho en la mayoría de los métodos analíticos basados en las reacciones de complejamiento está implicada la formación de tales complejos con ligandos mixtos.

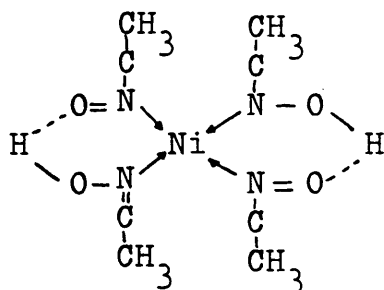
El extraordinario interés que el estudio y aplicación de tales complejos mixtos despierta hoy desde la perspectiva analítica deriva de los siguientes puntos básicos.

- 1.- Los complejos mixtos constituyen la forma mas probable y general de existencia de los elementos en disolución.
- 2.- Su estudio permite dilucidar el mecanismo y la cinética de muchas reacciones analíticas.
- 3.- Las reacciones y propiedades físico-químicas, especialmente las espectrofotométricas, de los elementos se hacen mas peculiares y específicas en los complejos de ligandos mixtos lo que proporciona un nuevo campo para el desarrollo de nuevos métodos mas selectivos y sensibles para la determinación, separación y concentración de los elementos.
- 4.- La formación de complejos mixtos está intimamente ligada a la extractibilidad de los elementos en disolventes orgánicos propiedad que ofrece un potencial analítico extraordinario.

- Selectividad y Sensibilidad.-

Solo una fracción muy pequeña de todos los complejos quelatos que se originan con un ligando dado es capaz de coordinar un segundo ligando de distinta naturaleza; es decir, puesto que la probabilidad de que otros iones formen compuestos ternarios similares se reduce extraordinariamente, la formación de complejos mixtos conduce a una exaltación de la individualidad química de los elementos o sea, dicho en términos analíticos, a un notable incremento de la selectividad de la reacción.

Un buen ejemplo de la selectividad analítica que conlleva la formación de este tipo de complejos lo constituye el complejo mixto "bis-dimetilglioximato-diyodocobalto (II)": los iones Co(II) forman complejos con índices de coordinación 4 y 6, siendo los primeros de simetría tetraédrica preferentemente y los segundos octaédrica. En el complejo mixto citado, sin embargo, las dos moléculas de dimetilglioxima se hallan enlazadas al Co(II) a través del N exclusivamente en una configuración plano cuadrada mantenida a través de dos fuertes enlaces por puentes de hidrógeno (análoga a la del conocido dimetilglioximato de Ni). Estos puentes de hidrógeno no solo evi



tan la estructura tetraédrica mas favorables sino que además impiden la coordinación de una tercera molécula de dimetilglioxima que posibilitaría el establecimiento de la simetría preferida por los complejos de Co(II) , la simetría octaédrica. Así pues, la única posibilidad de que llegue a establecerse un complejo de simetría octaédrica (aunque distorsionada) la constituye la coordinación de dos ligandos monodentados a lo largo del eje Z del complejo plano-cuadrado.

De los otros cationes que pueden formar complejos con la dimetilglioxima, únicamente el complejo de Co(II) es capaz de coordinar el I^- , originando el correspondiente complejo ternario de coordinación insaturada. El resultado es que la formación del complejo ternario soluble bis-dimetilglioximato-diiodo-cobalto (II) constituye una reacción analítica específica para el cobalto cuya absorción de radiación a 435 nm. ha sido utilizada para la determinación espectrofotométrica selectiva de este elemento.

Existe un segundo aspecto, no por ello menos importante, en la selectividad analítica de los complejos mixtos: el hecho de que dentro de un complejo mixto se exalta la individualidad química del elemento central que muestra así propiedades físico-químicas, analíticamente útiles, mucho más características y peculiares. Este aspecto reviste una importancia analítica notable por cuanto ha permitido solucionar en muchos casos el arduo problema de la separación o determinación de elementos muy similares unos en presencia de otros. Así, se han publicado nuevos métodos de separación y determinación selec-

tiva de las tierras raras y transuránidos, metales del grupo del Pt, del Zr y Hf, del Nb y Ta, etc. basados en la formación de complejos mixtos.

En lo concerniente a la sensibilidad analítica diremos que en términos generales la coordinación del ligando o ligandos diferentes del átomo central en los complejos mixtos suelen conducir a nuevas bandas de absorción de transferencia de carga o al menos influenciar notablemente a las bandas de absorción de los correspondientes complejos binarios, MA_x , ó MB_y , es decir, el espectro de absorción de un complejo ternario difiere casi siempre de los espectros correspondientes de los complejos binarios de partida y no puede considerarse como la suma de ambos espectros. Además, la formación de tales complejos mixtos suele resultar en cambios drásticos de las intensidades de las bandas de absorción (absorbancia) originando muchas veces un incremento de la sensibilidad en la determinación espectrofotométrica correspondiente. De hecho los métodos espectrofotométricos mas sensibles que se conocen (con ϵ del orden del máximo alcanzado teóricamente de $\approx 10^5 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) se basan en la formación de estos complejos con ligandos mixtos (95).

En conclusión, pues, la conversión de complejos con una esfera de coordinación homogénea (binarios) en compuestos que contienen varios ligandos diferentes puede ser un medio eficaz para tratar de incrementar la selectividad o la sensibilidad de las reacciones analíticas.

El trabajo preliminar realizado sobre la reaccionabilidad de los derivados de la 8-hidroxiquinoleina con el Nb(V) demostró que este metal daba lugar en presencia de agua oxigenada a la formación de un posible complejo ternario con el Snazox.

Los estudios realizados sobre el comportamiento de este reactivo con el Nb(V) son muy escasos. El único antecedente bibliográfico disponible ha sido el estudio cualitativo de complejos peroximixtos de Ti, Nb y Ta con el Snazox realizado por Lassner y Püschel. El caracter puramente cualitativo del mismo limita la información a consignar la observación de un complejo Nb-Snazox-H₂O₂ que se forma con color amarillo en un amplio rango del pH.

En consecuencia, se procedió a estudiar detalladamente por vía espectrofotométrica el sistema ternario Nb-Snazox-H₂O₂.

1.1.- Características espectrales.-

Para poner de manifiesto la presencia de un complejo ternario (espectros no superponibles), se realizaron los siguientes espectros de absorción: a) del reactivo filtrado frente a agua, b) del complejo binario Nb(V)-Snazox frente a agua, c) del posible complejo ternario Nb(V)-Snazox-H₂O₂ frente a agua, d) del complejo ternario filtrado frente a blanco de reactivo, e) del reactivo filtrado frente a complejo ternario. Se barrió la zona del espectro comprendida entre 350 y 600 nm.

Se realizaron ensayos en dos condiciones límite: en exceso de metal y en exceso de reactivo Snazox. Los espectros de absorción filtrados frente a agua se realizaron con un exceso de catión de 5 veces la concentración de ligando en presencia de un gran exceso de agua oxigenada para observar la formación de complejo ternario en tales condiciones.

Los espectros correspondientes al empleo de un exceso de reactivo Snazox, tanto para el sistema binario Nb-Snazox como para el ternario con agua oxigenada, se realizaron en un exceso de Snazox de dos veces la concentración de Nb(V) y se filtraron frente a "blanco" de reactivos sin Nb(V).

El procedimiento operativo seguido fué el siguiente: En matraces de 10 ml, se adicionaron, x ml de la solución patrón de Nb(V) de 100 ppm, y ml de Snazox, 2 ml de tampon de PO_4HK_2 de pH=6 y 1,0 ml de H_2O_2 (3,6 % P/V) en el caso del complejo ternario. Siendo los valores de x e y distintos en función de operar en exceso de catión o en exceso de ligando. Los blancos de reactivo se prepararon de forma análoga, pero exentos de Nb(V).

Los espectros de absorción se realizaron 30 minutos después de haber adicionado el reactivo para asegurar un desarrollo del color lo mas completo posible.

En la figura 38 pueden verse los espectros obtenidos para cada uno de los tres sistemas de mayor interés: La curva 38-I muestra el espectro del "blanco" de reactivos filtrado frente a agua , el cual muestra un máximo de absorción a 510 nm. La gráfica 38-II corresponde

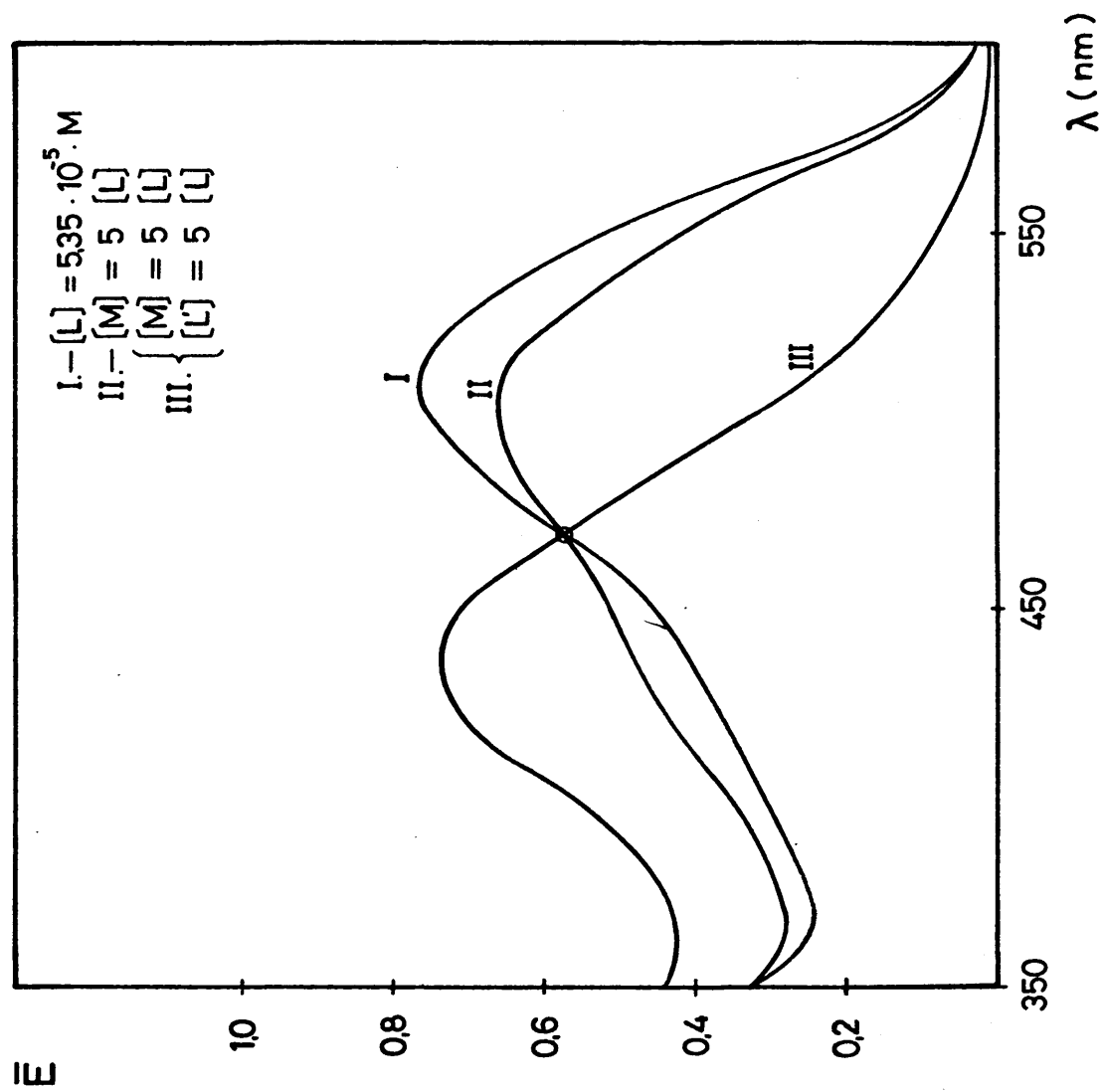


Fig.38

al espectro de absorción del sistema binario Nb(V)-Snazox, realizada en un exceso de catión de 5 veces la concentración de reactivo y filtrada frente a blanco espectrofotométrico de agua: aquí el máximo de absorción se halla a una longitud de onda de 500 nm y se insinúa un hombro de absorción en un intervalo de λ comprendido entre 410 y 450 nm. El espectro de absorción del sistema ternario Nb-Snazox- H_2O_2 , con un exceso de Nb(V) y de H_2O_2 de 5 y 10 veces respectivamente con respecto al reactivo Snazox y filtrado frente a agua, nos muestra un máximo de absorción a 435 nm.(Fig.38-III).

En los espectros de absorción de la Fig.38 se observa una gran diferencia de los máximos de absorción relativos al posible complejo ternario respecto del binario Nb(V)-Snazox o del reactivo puro. Por el contrario, el espectro de absorción del complejo binario es muy similar al del blanco de reactivo.

La Fig. 39 corresponde a los espectros en exceso de reactivo Snazox y en defecto de metal filtrados frente a blancos análogos de reactivos (y de éstos filtrados frente a los complejos en la zona de longitud de onda superior a 470 nm).

El complejo binario Nb-Snazox frente a blanco de reactivo (Fig. 39-I) presenta dos máximos de absorción poco nítidos a 420 y 365 nm. Por encima de 470 nm el blanco de reactivos absorbe mas que el complejo y el espectro de absorción del blanco filtrado frente al binario (Fig. 39-II) muestra un máximo de absorción a 520 nm.

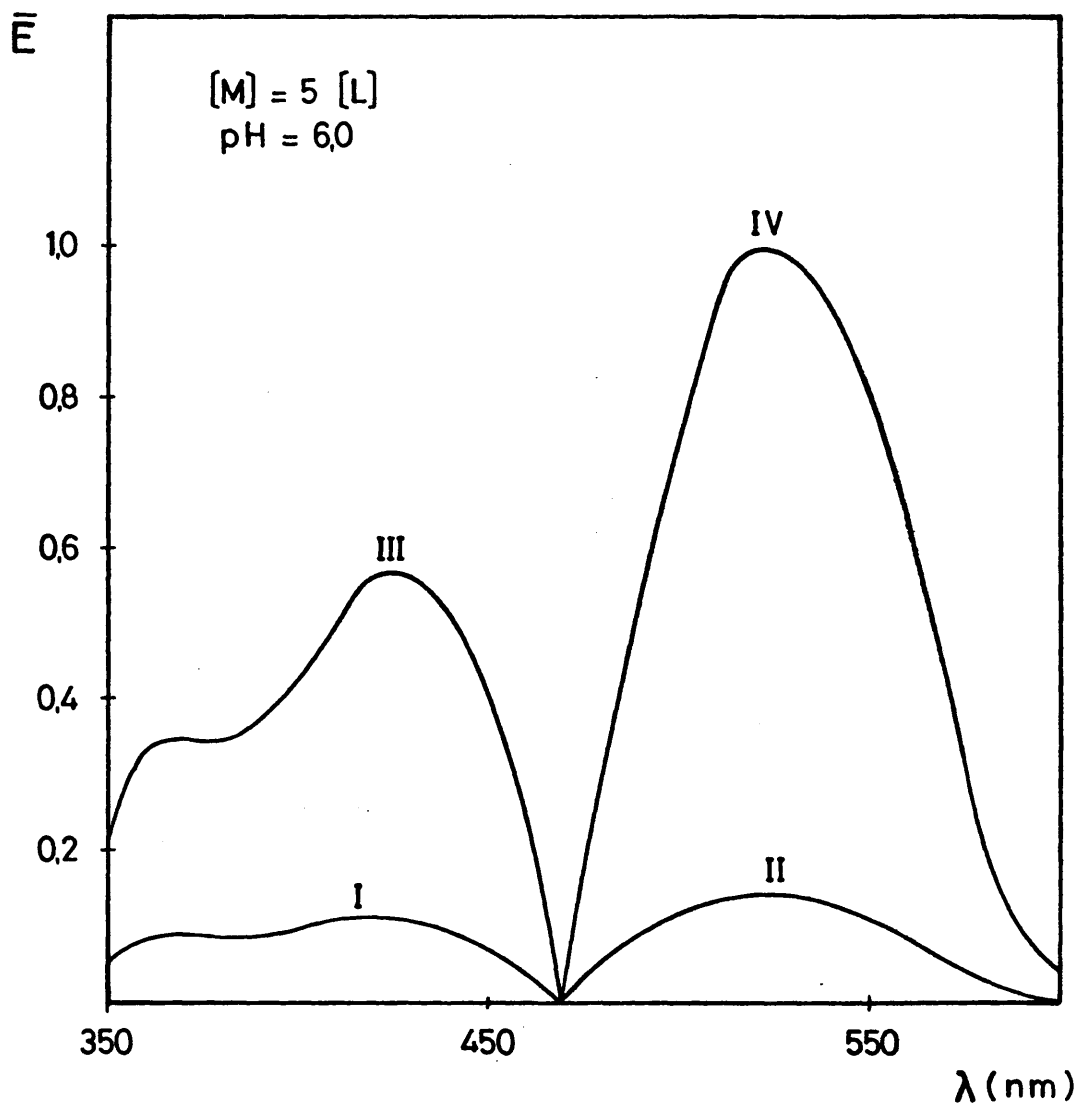


Fig.39

Es de hacer notar que en la figura 39 no se pone de manifiesto una nítida diferencia de la longitud de onda de máxima absorción entre el complejo binario y ternario. Sin embargo, esto es debido a que tales espectros se han realizado en exceso de reactivo Snazox frente a "blancos" del mismo, y dicho reactivo absorbe fuertemente en toda la zona del espectro estudiada, hecho que no ocurre trabajando en exceso de Nb(V) incoloro. De todos modos, la Fig. 39 hace patente el extraordinario incremento de la sensibilidad en presencia de H_2O_2 (curvas III y IV) respecto a la obtenida en su ausencia (complejo binario: curvas I y II).

Puesto que el otro posible complejo binario, Nb- H_2O_2 o no se forma a pH=6 o es incoloro, se hace evidente que el espectro de absorción del sistema ternario no puede considerarse como la yuxtaposición de los correspondientes a los posibles binarios. En consecuencia queda, también en este caso, demostrada la formación de un complejo ternario.

1.2.- Efecto del pH.

El estudio preliminar realizado sobre la reaccionabilidad de los derivados de la 8-hidroxiquinoleína con Nb demostró que las condiciones óptimas de formación del complejo ternario Nb-Snazox- H_2O_2 tenía lugar para valores del pH entre 5 y 6. Para establecer con precisión la in-

fluencia del pH sobre el complejo ternario se estudió el desarrollo del color en función del pH para un intervalo comprendido entre 1 y 9. La fijación del pH se realizó con las siguientes disoluciones tampon:

- pH < 2: disolución ClAcH-ClAc^-
- $2 < \text{pH} < 4$: disolución de $\text{Cl}_3\text{AcH-Cl}_3\text{Ac}^-$.
- $4 < \text{pH} < 5,5$: disolución de AcH-Ac^-
- $6 < \text{pH} < 8$: disolución de Urotropina- ClO_4H .

El estudio de esta influencia del pH sobre el desarrollo del color del complejo ternario se llevó a cabo por medio de las siguientes experiencias:

Se prepararon una serie de matraces de 10 ml conteniendo una concentración de Nb(V) 5 veces la concentración de Snazox ($C_L = 5,35 \cdot 10^{-5} \text{M}$) en presencia de un gran exceso de H_2O_2 cubriendo un intervalo de pH comprendido entre 1,5-8,5. Los espectros de absorción se realizaron filtrando frente a blanco de $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{Nb}$ análogos (en realidad, puesto que el Nb solamente da lugar a la formación de complejo coloreado con H_2O_2 en medios de acidez muy fuerte, los resultados hubieran sido idénticos realizando los espectros de absorción frente a agua, pero se prefirió el procedimiento arriba expuesto para mayor seguridad).

Al estudiar las características espectrales del sistema Nb(V)-Snazox- H_2O_2 en función del pH, se observó (ver Fig.40) que en un intervalo de pH comprendido entre 1,7-4 existe un desplazamiento hipsocrómico de los máximos de absorción con el pH mostrando los espectros dos puntos isosbéticos: uno a 395 y otro a 505 nm. A partir

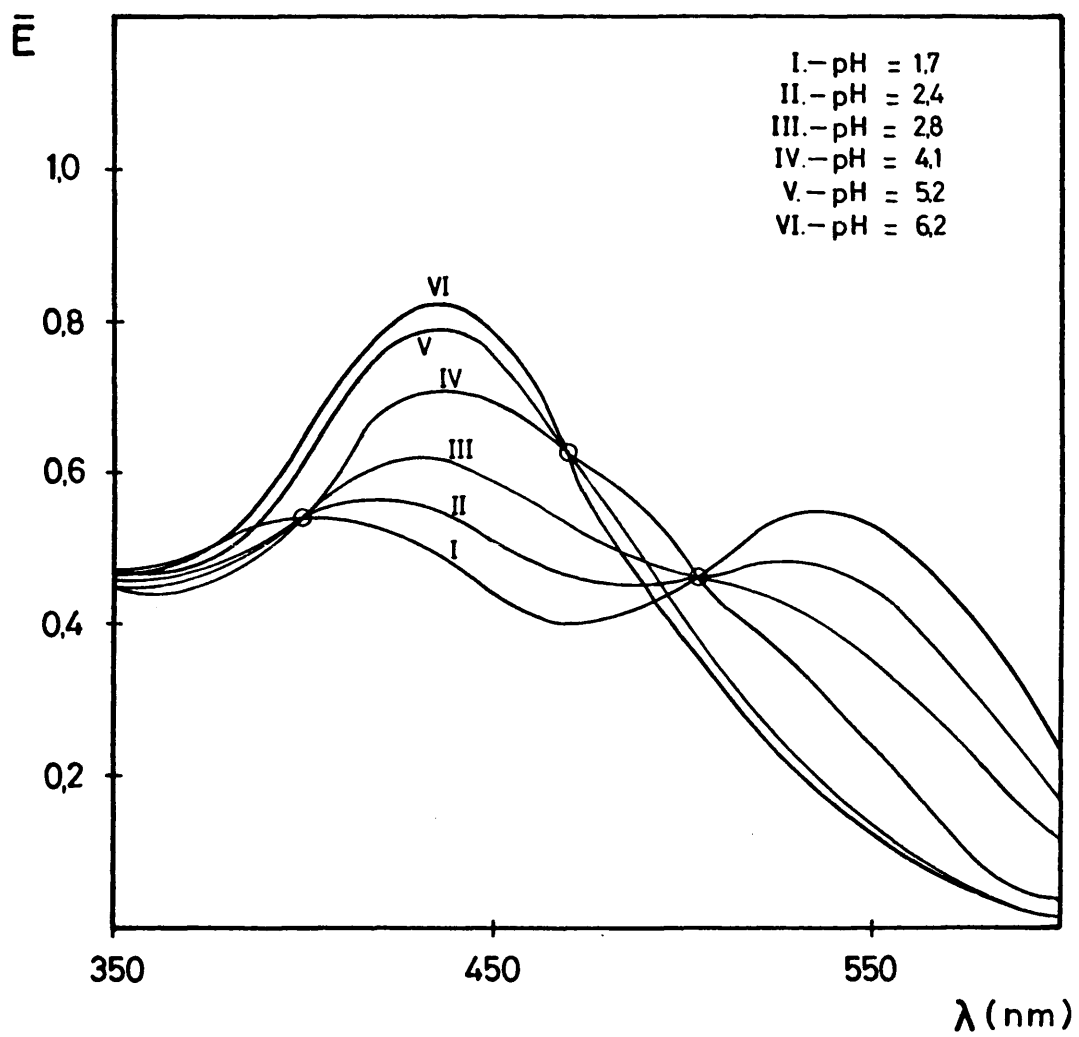


Fig.40

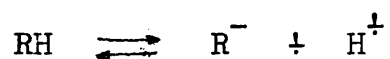
de un pH de 4,85 y hasta un valor de 6,85 desaparecen ambos puntos isosbéticos apareciendo otro nuevo a 470 nm. Es importante destacar en primer lugar que tal intervalo de pH coincide con el de formación del complejo ternario y que además la longitud de onda a la que aparece el máximo de absorción (435 nm) no varía en el intervalo de pH: 4,85-7,5. Los valores de la absorbancia obtenidos a una longitud de onda de 435 nm se dan en la Tabla XXXIX.

TABLA XXXIX

Valores de la absorbancia en f(pH) a una $\lambda = 435$ nm.

pH	Abs.	Color Reactivo solo	Color Reactivos + Nb
1,70	0,485	Rojo-Violáceo	Rojo Violáceo
2,35	0,535	Rojo-Violáceo	Naranja
2,80	0,595	Rojo-Violáceo	Naranja
3,15	0,650	Rojo	Naranja
4,00	0,675	Rojo	Amarillo
4,45	0,695	Rojo	Amarillo
4,85	0,720	Rojo	Amarillo
5,00	0,710	Rojo	Amarillo
5,40	0,780	Rojo	Amarillo
5,55	0,780	Rojo	Amarillo
6,05	0,785	Rojo	Amarillo
6,50	0,785	Rojo	Amarillo
6,85	0,760	Rojo	Amarillo
8,2	0,480	Naranja	Naranja.

Para dilucidar la naturaleza de las especies implicadas en los distintos puntos isosbéticos observados se realizaron espectros de absorción del reactivo a diferentes pH, observándose en la figura 41, que un aumento de pH produce un desplazamiento hipsocrómico de los máximos de absorción del reactivo, lo cual puede atribuirse a una desprotonización del reactivo al disminuir la acidez:



La variación de las características espectrales del reactivo en función de la acidez explica la aparición de los dos puntos isosbéticos en el intervalo de pH 1-4 observado en la Fig.40. En efecto: se deben en tales condiciones a la presencia de reactivo no ligado que se halla en las dos formas: reactivo libre y reactivo protonado.

En el intervalo de pH 4,8-7,5 las especies que coexisten parecen ser reactivo libre y complejo ternario en el punto isosbético a 470 nm ya que como puede verse en la Fig. 38, a dicha longitud de onda los coeficientes de extinción molar del reactivo y de los complejos binario y ternario coinciden. La posibilidad de que coexistiera complejo binario en dicho punto isosbético (el complejo binario se forma para un pH 5,5-6,5) parece poco probable puesto que precisamente en el intervalo de pH 4,8-7,5 el hábito de los espectros coincide con el del complejo ternario. Además, como se verá mas adelante, en el gran exceso de agua oxigenada utilizado para realizar las experiencias, el complejo ternario es mucho mas robusto y estable, de modo que si existe algo de binario la concentración de éste sería despreciable.

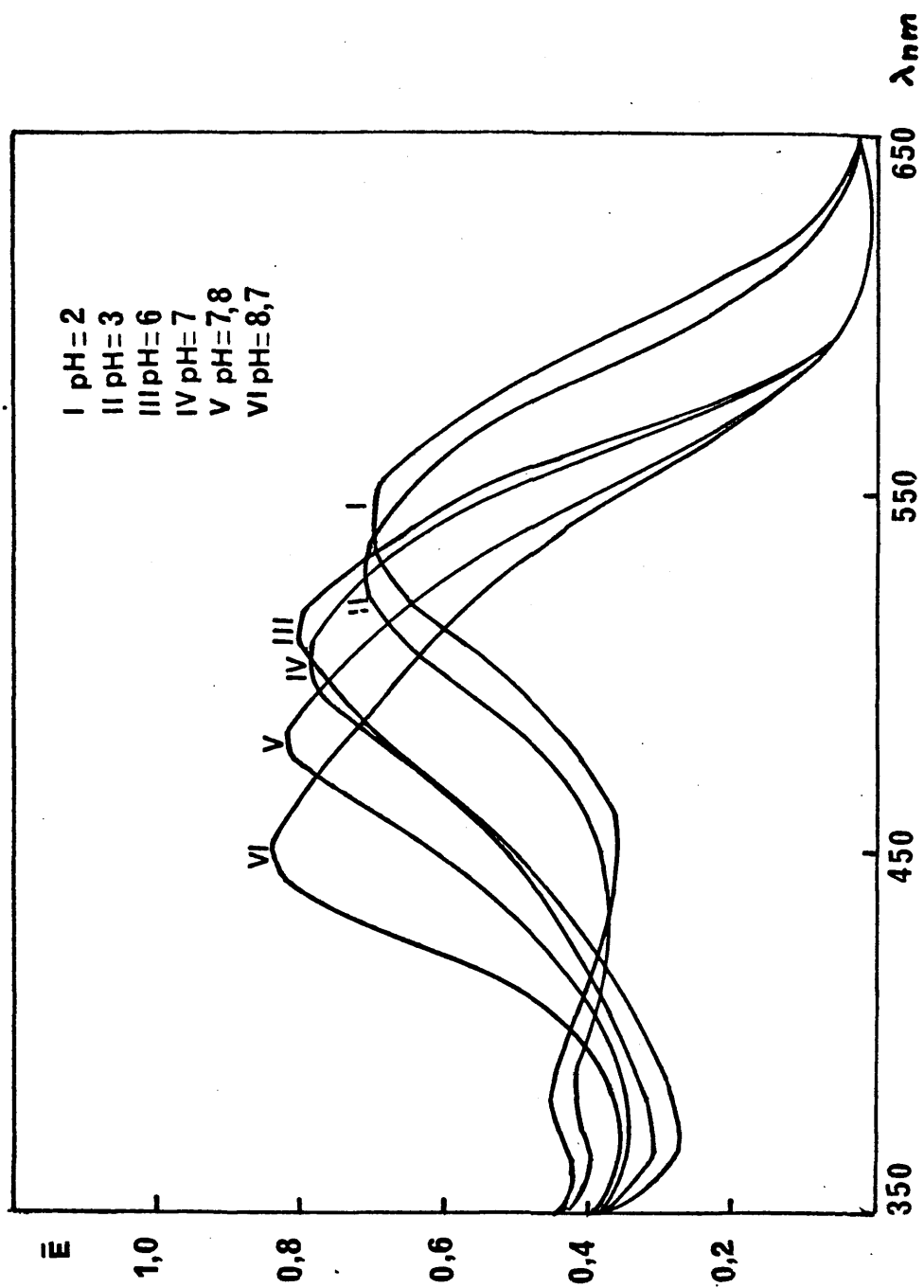


Fig. 41

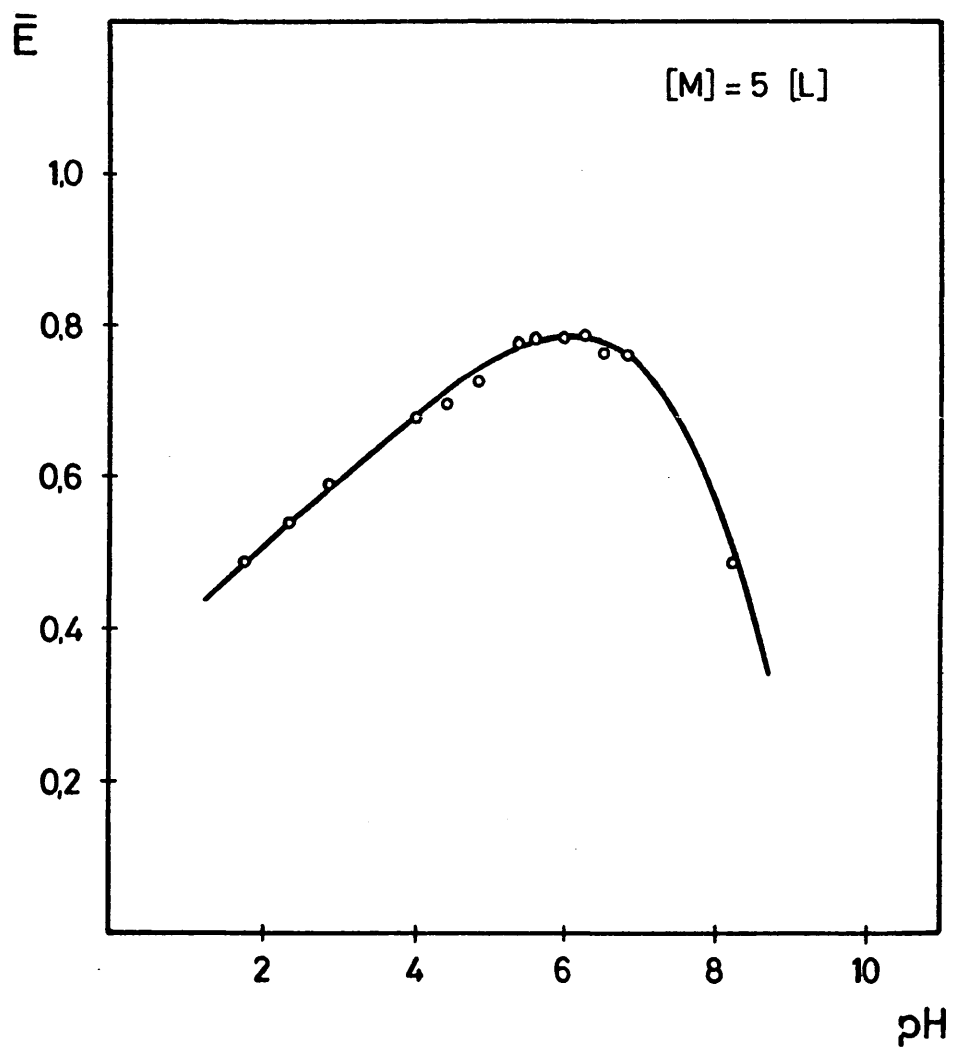


Fig. 42

Los resultados experimentales de los valores de absorbancia de la Tabla XXXIX se representan en la Fig. 42 para la longitud de onda de 435 nm. Dicha figura muestra que el intervalo óptimo de pH para la formación del complejo ternario se halla comprendido entre los valores de pH 5,5-6,5. Para experiencias posteriores se eligió un valor de pH de 6, fijado mediante una disolución reguladora adecuada.

1.3.- Efecto de la naturaleza del Tampon.

Con la finalidad de seleccionar el tampon mas adecuado para la fijación del pH de reacción en el valor pH =6, se prepararon las siguientes disoluciones reguladoras;

- a.- Citrato sódico obtenido a partir del ácido cítrico neutralizado con hidróxido sódico.
- b.- Fosfato monoácido de potasio, partiendo de PO_4H_3 neutralizado con KOH.
- c.- Urotropina-perclórico.
- d.- Acético-acetato.

Se prepararon 4 series de muestras en matraces de 10 ml en los que se adicionaron: 2,5 ml de la solución patrón de Nb(V) de 100 ppm, 0,9 ml de NH_4OH (1:10) para neutralizar la solución ácida de Nb, x ml de las diferentes disoluciones tampon, 0,5 ml. de reactivo 10^{-3} M y agua oxigenada en gran exceso. Se observó que todas las muestras (excepto en la que se había utilizado citrato sódico

como reactivo de tamponamiento que mostraba color naranja) el desarrollo del color amarillo tiene lugar de forma instantánea.

Se realizaron los correspondientes espectros de absorción, filtrados frente a blanco espectrofotométrico de agua, al cabo de 60 minutos, observando que todos ellos poseen el máximo de absorción a 435 nm. Solo en el que se ha utilizado medio tamponante de citrato tiene lugar un pequeño desplazamiento batocrómico de los máximos de absorción al aumentar la concentración de dicho tampon. Los resultados experimentales de la influencia del tampon sobre la absorbancia a una longitud de onda de 435 nm figuran en la Tabla XL, que demuestra la pequeña influencia del tipo de tampon empleado sobre la formación del complejo ternario Nb(V)-Snazox- H_2O_2 en exceso de este último ligando monodentado.

A la vista de los resultados obtenidos en la Tabla XL se pone en evidencia la robustez del complejo ternario Nb(V)-Snazox- H_2O_2 , ya que incluso en presencia de concentraciones relativamente altas de agentes enmascarantes de Nb(V), como son los fosfatos y citratos, la formación del complejo de Nb con Snazox y agua oxigenada apenas viene afectada.

Por otra parte queda claro que la naturaleza de la disolución tampon empleada para la fijación del pH=6 no es muy crítica. Los mejores resultados se obtienen utilizando disolución reguladora de $AcH-Ac^-$ y $PO_4^{HK}^-$. Para estudios posteriores se elegirá el $PO_4^{HK}^-$ como disolución tampon, ya que es un buen agente enmascarante de diversos elementos catiónicos que potencialmente podrían dar

lugar a interferencias en la determinación espectrofotométrica del Nb.

TABLA XL

Valores de la absorbancia en función de la naturaleza y concentración de diferentes disoluciones tampon.

Tampon utilizado	ml añadidos	Abs. (435 nm)	pH
AcH-Ac ⁻	2	0,857	5,97
"	3	0,862	5,85
Citrato	2	0,745	5,85
"	3	0,680	5,70
PO ₄ ^{HK} ₂	2	0,851	5,55
"	3	0,862	5,75
Urotropina- perclórico	2	0,838	6,20
"	3	0,845	6,30

1.4.- Efecto de la fuerza iónica.-

Para estudiar la influencia que la fuerza iónica del medio ejerce sobre la formación del complejo Nb(V)-Snazox-H₂O₂ se prepararon una serie de muestras en exceso de catión ($C_M = 5C_L$) manteniéndose el pH=6 y añadiendo cantidades variables y crecientes de AcNa, para conseguir una fuerza iónica total variable desde 0,025 hasta 1 M.

Se efectuaron las medidas de la absorbancia de las disoluciones obtenidas, frente a un blanco de agua y a la longitud de onda de 435 nm. Los resultados experimentales obtenidos pueden verse en la Tabla XLI.

TABLA XLI

Valores de la absorbancia del complejo Nb(V)-Snazox-H₂O₂ en función de la fuerza iónica del medio.

μ	Abs. (435 nm)	pH
0,025	0,785	5,95
0,050	0,785	6,00
0,075	0,783	5,85
0,10	0,782	5,95
0,24	0,785	5,90
0,36	0,780	6,02
0,48	0,782	5,95
0,75	0,762	5,70
1,00	0,732	6,05

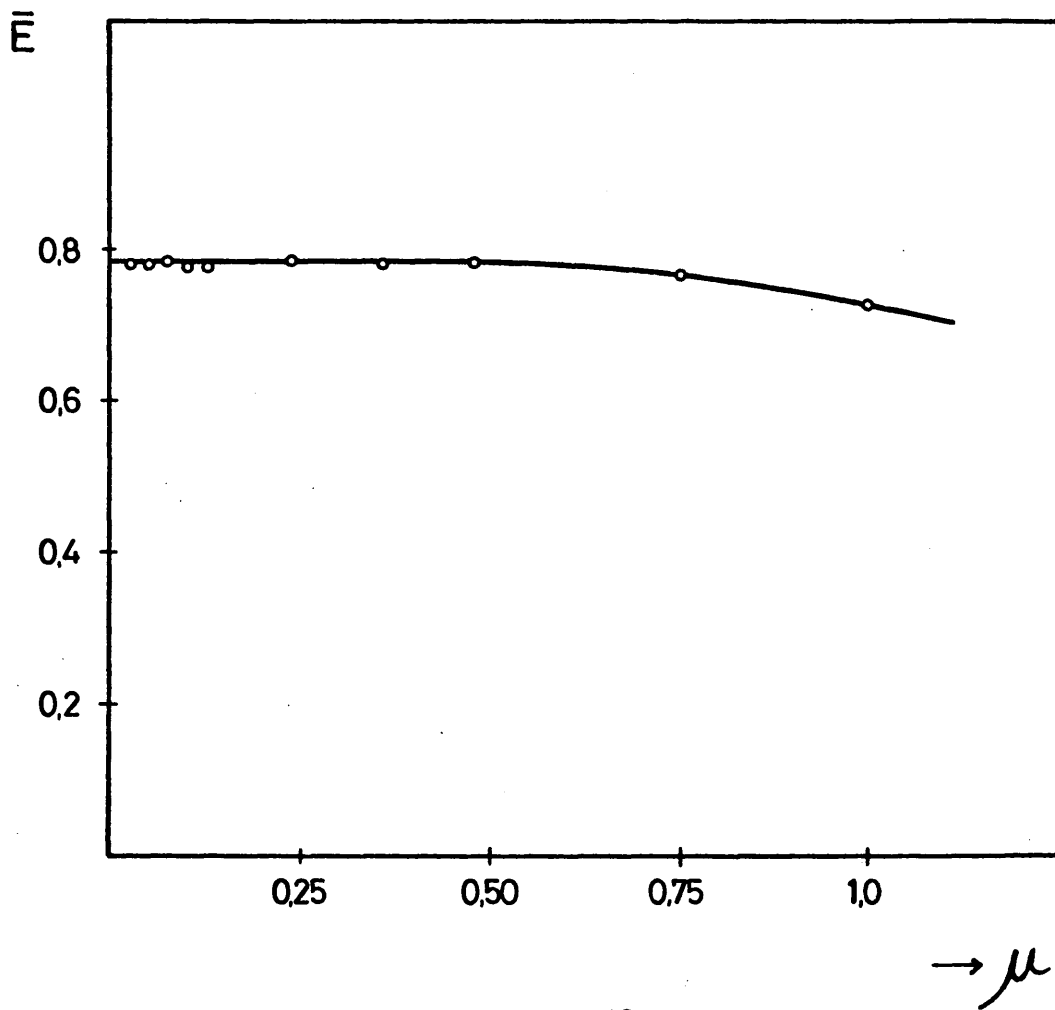


Fig.43

La representación gráfica de los valores experimentales consignados en la Tabla XLI se muestran en la Fig. 43; de ella se deduce que la formación del complejo ternario está muy favorecida (o lo que es lo mismo está muy poco disociado). En efecto, si la fuerza iónica del medio se halla comprendida entre 0 y 0,5 M, los valores de la absorbancia permanecen constantes y para el intervalo de μ 0,5-1,0, aunque se observa cierta disociación del complejo, como cabría esperar a una μ tan alta, la disminución de la absorbancia es realmente pequeña.

1.5.- Influencia del orden de adición de los reactivos.

Con la finalidad de determinar las condiciones óptimas del desarrollo del color del complejo en función del orden de adición de los reactivos, se realizaron con una concentración de catión $[M] = 5[L]$ y en un gran exceso de agua oxigenada diversos ensayos. Los resultados experimentales obtenidos pueden verse en la Tabla XLII.

Los valores dados en la Tabla XLII ponen de manifiesto que el orden de adición de los reactivos no influye practicamente para la formación del complejo ternario salvo en los ensayos D y G. Esto confirma nuevamente el hecho de que al menos en exceso de H_2O_2 , en el que se realizan los ensayos, la formación del complejo ternario se halla muy favorecida (por el contrario, no se observa formación detectable del complejo binario).

TABLA XLII

Ensayos para la elección del orden de adición de reactivos.

Ensayo	Orden de adición	Abs. (435 nm)	pH
A	Nb-H ₂ O ₂ -Snazox-Tampon	0,785	6,5
B	Nb-Tampon-H ₂ O ₂ -Snazox	0,785	6,2
C	Nb-Tampon-Snazox-H ₂ O ₂	0,785	6,0
D	Tampon-H ₂ O ₂ -Snazox-Nb	0,757	6,7
E	Tampon-H ₂ O ₂ -Nb-Snazox	0,785	6,0
F	Tampon-Snazox-Nb-H ₂ O ₂	0,785	6,0
G	Snazox-H ₂ O ₂ -Nb-Tampon	0,765	6,2
H	Snazox-Nb-H ₂ O ₂ -Tampon	0,785	6,0

1.6.- Velocidad de formación y estabilidad del complejo.

El estudio cinético de la reacción de formación del complejo se llevó a cabo estudiando la cinética de la formación del color. Para ello se prepararon dos muestras de complejo, una en exceso de catión $[C_M] = 5[C_L]$ y otra en exceso de reactivo $[C_L] = 2[C_M]$, siguiendo el procedimiento usual y para el orden de adición C.

Las medidas de la absorbancia se realizaron a la longitud de onda de 435 nm y frente a blanco espectrofotométrico de agua para las muestras en exceso de catión y a

422nm, (frente a blanco de reactivo análogo) en exceso de ligando.

De los resultados experimentales obtenidos se deduce que el complejo ternario en exceso de catión se forma instantáneamente, observándose que aparece el color amarillo propio del complejo ternario al adicionar el exceso de agua oxigenada sobre el binario. Las medidas de absorbancia demuestran, además, que es estable al menos durante un tiempo máximo estudiado de 24 horas.

El estudio de la cinética del complejo formado en exceso de reactivo, $[C_L] = 2[C_M]$, demuestra que el complejo, al igual que en el caso anterior, se forma instantáneamente, aunque la estabilidad del color no es tan buena (probablemente el blanco de reactivos, mas que el complejo, cambia su absorbancia con el tiempo modificando el $\Delta Abs = Abs_T - Abs_B$). De hecho, el ΔAbs . se mantiene constante durante las primeras cuatro horas decreciendo muy lentamente después a medida que pasa el tiempo (esta disminución, sin embargo, es pequeña por cuanto la pérdida de absorbancia entre las 4 horas y las 12 h. de preparación es solamente de un 3-4 %)

V.2. ESTEQUIOMETRIA DEL COMPLEJO.-

La determinación de la estequiometría del complejo ternario Nb-Snazox- H_2O_2 se realizó aplicando los métodos de: relaciones molares, variaciones continuas y métodos de las rectas de Asmus. Por tratarse de un sistema mixto se operó con uno de los componentes del complejo en concentración fija y en un gran exceso y dependiendo del método utilizado se varió la de los otros dos componentes (variaciones continuas) o bien se mantuvo fija la concentración del segundo componente y se varió la del tercero (relaciones molares y método de Asmus).

2.1.- Método de las relaciones molares.

La aplicación del método de las relaciones molares para la determinación de la estequiometría del complejo Nb-Snazox- H_2O_2 se realizó en las siguientes condiciones:

a.- Con un gran exceso de H_2O_2 y $C_M = \text{cte.}$

Se prepararon dos series de matraces de 10 ml en los cuales se mantuvieron fijas las concentraciones de catión (estudio para dos concentraciones diferentes: $C_M = 2,62 \cdot 10^{-5}$ y $C_M = 5,35 \cdot 10^{-5}$ M) y se adicionaron cantidades crecientes de reactivo de forma que

la relación C_L/C_M variase de 0,1 a 4,0.

b.- Con un gran exceso de H_2O_2 y $C_M = cte$.

Se prepararon otras dos series de muestras en las cuales se mantuvieron fijas las concentraciones de Snazox ($C_L = 5,35 \cdot 10^{-5}$ y $C_L = 3,21 \cdot 10^{-5}$ M) y se variaron las de catión de modo que la relación C_M/C_L variase de 0,1 a 4,0 unidades.

c.- En un exceso de metal respecto al Snazox, $C_M = 5 C_L$.

Se prepararon dos series de muestras manteniendo fija la concentración de ligando y metal y variando la concentración del ligando auxiliar H_2O_2 desde una relación $C_{H_2O_2}/C_L$ de 0,1 hasta un gran exceso.

a) Los resultados experimentales de los valores de la absorbancia, obtenidos al aplicar las relaciones molares para $C_M = cte$, filtrados frente a blanco espectrofotométrico de agua, pueden verse en la Tabla XLIII.

Para la representación gráfica de los valores de absorbancia frente a la relación C_L/C_M se realizó previamente la recta de calibrado del reactivo (Fig. 44) a diferentes longitudes de onda con objeto de corregir los valores de la absorbancia obtenidos por encima de la relación estequiométrica ($L/M > n$) restándoles la absorbancia debida al reactivo libre.

En las Fig. 45 y 46 se representaron tales valores experimentales y corregidos de la absorbancia en función de C_L/C_M (Fig. 45 para $C_M = cte = 5,35 \cdot 10^{-5}$ y Fig 46 para

TABLA XLIII

Relación estequiométrica Nb(V)-Snazox. Método de las relaciones molares ($C_{H_2O_2}$ en gran exceso y $C_M = cte$).

$C_M = cte$	$C_L \cdot 10^{-5}$	C_L/C_M	Abs. (422 nm)	Abs (435)	Abs. (510)
5,35 10^{-5}	2,12	0,2	0,285	0,294	0,092
	3,21	0,6	0,420	0,43	0,145
	4,28	0,8	0,555	0,557	0,195
	5,35	1,0	0,672	0,695	0,250
	6,42	1,2	0,790	0,880	0,315
	8,48	1,6	0,975	1,20	0,50
	10,70	2,0	1,18	1,19	0,70
2,67 10^{-5}	1,07	0,4	0,140	0,15	0,050
	1,61	0,4	0,215	0,22	0,053
	2,14	0,8	0,280	0,29	0,092
	2,67	1,0	0,342	0,355	0,125
	3,21	1,2	0,400	0,412	0,160
	4,28	1,6	0,500	0,517	0,265
	5,35	2,0	0,590	0,610	0,397
	6,42	2,4	0,670	0,695	0,525
	7,49	2,8	0,752	0,782	0,650
	8,56	3,2	0,837	0,860	0,800
	10,7	4,0	0,960	1,130	1,160

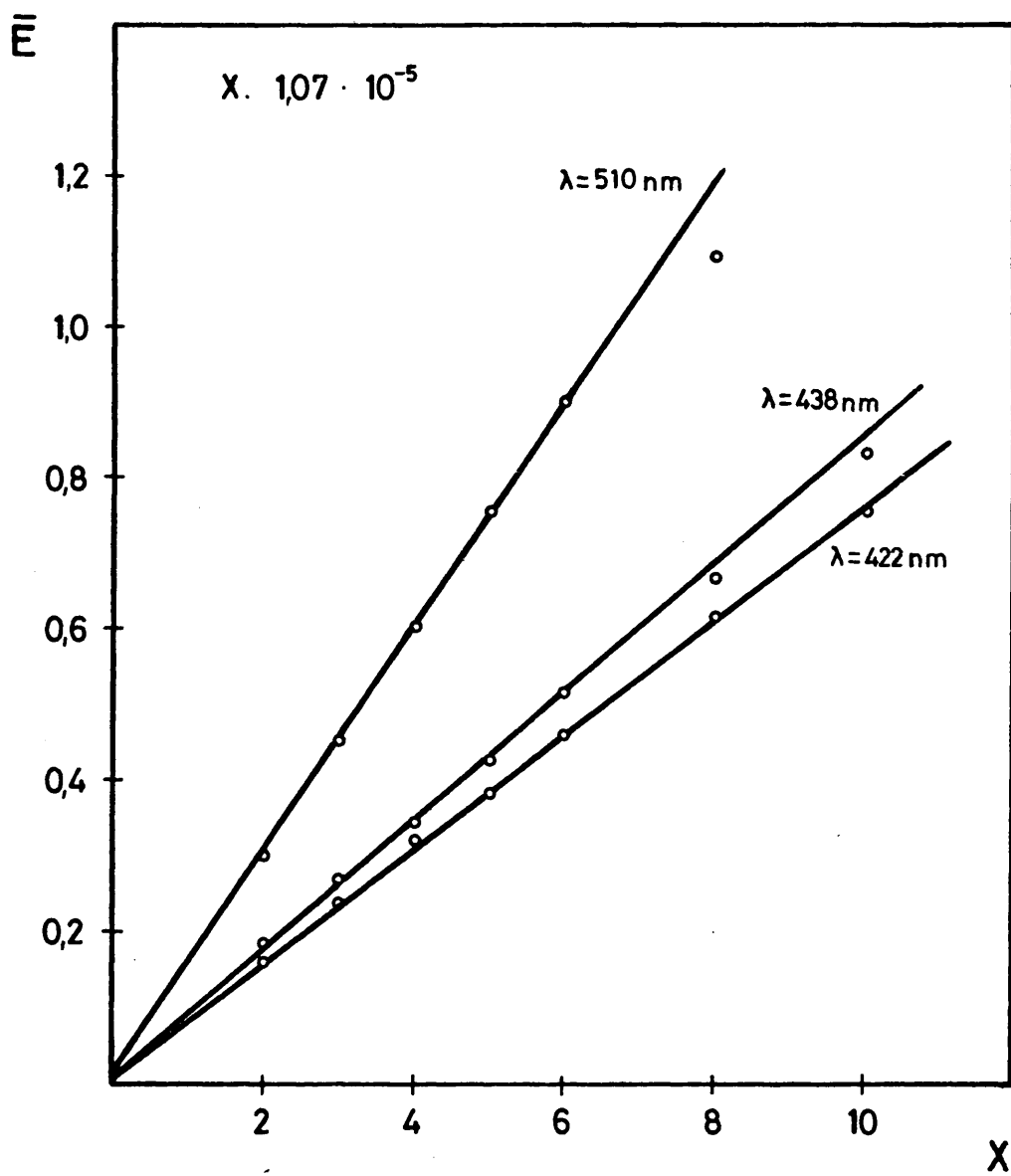


Fig.44

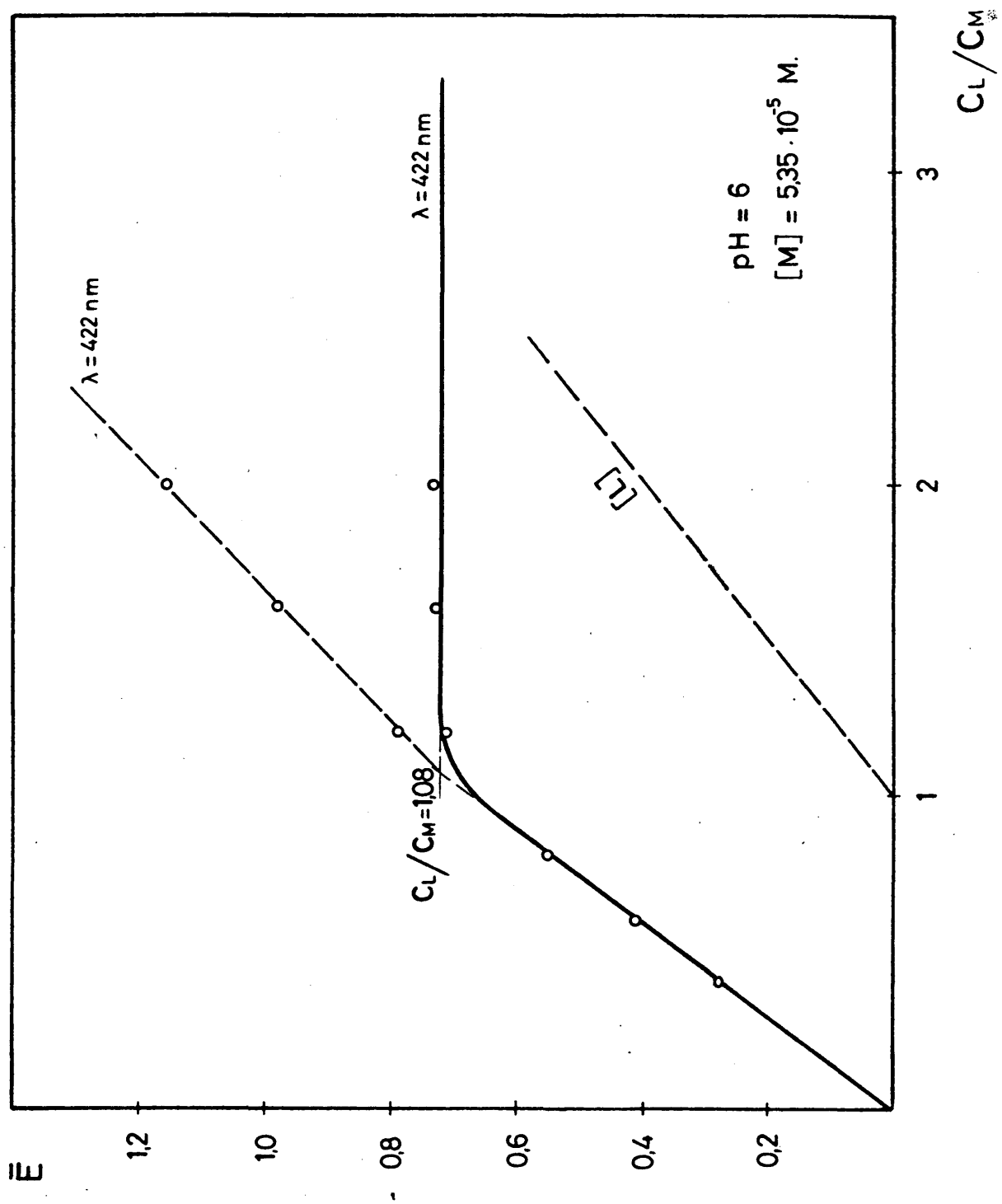


Fig.45

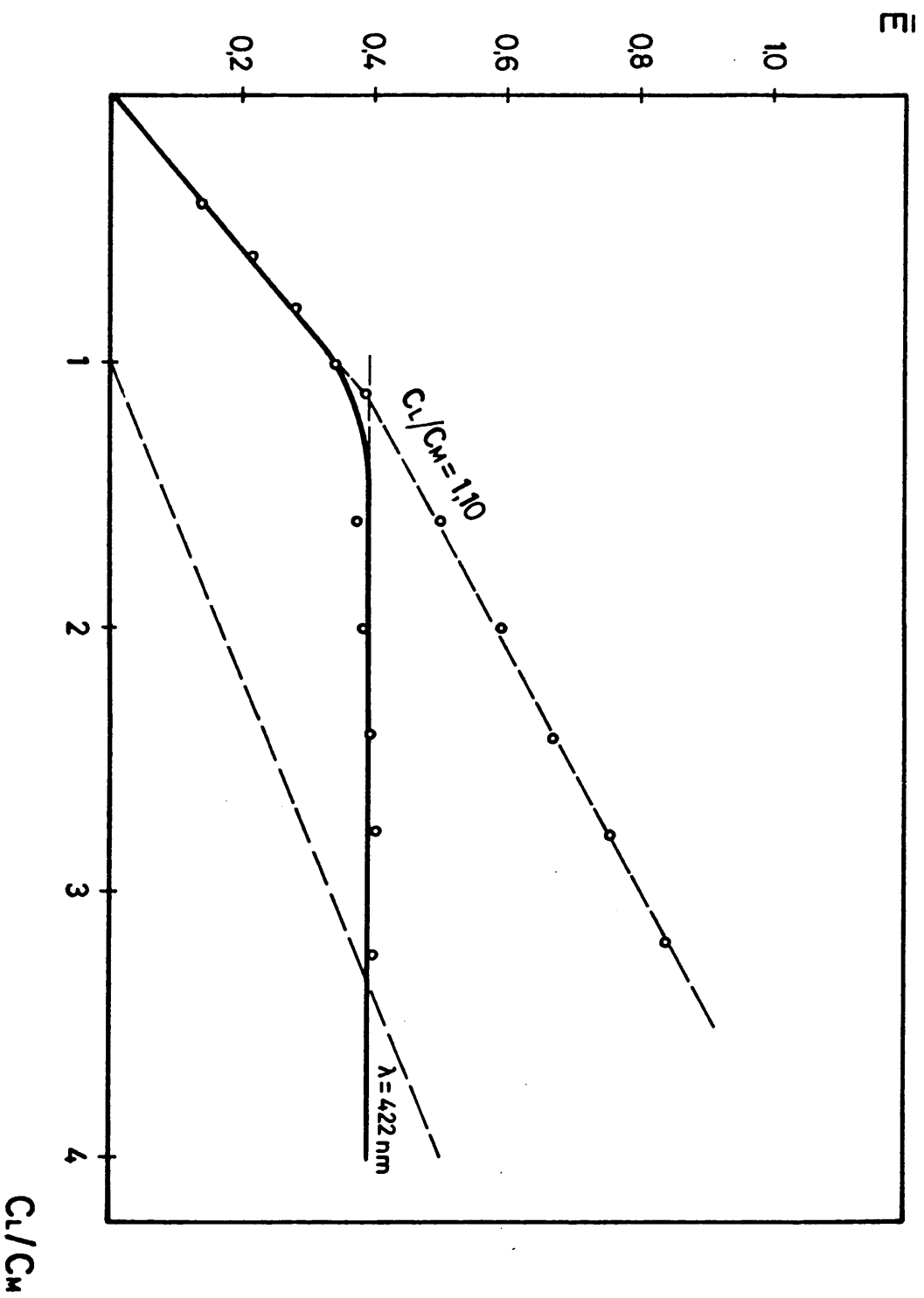


Fig. 46

$C_M = \text{cte} = 2,67 \cdot 10^{-5} \text{M}$). Las dos ramas de las curvas (tanto filtradas frente a agua como frente a reactivo libre) se cortan para valores de $C_L/C_M = 1,08$ y $1,1$ como se ve en las figuras mencionadas. Así pues, de los resultados obtenidos se deduce que en un gran exceso de agua oxigenada la relación estequiométrica Nb:Snazox en el complejo ternario es de 1:1.

b) Los resultados obtenidos para esta serie de ensayos, empleando un gran exceso de agua oxigenada y una concentración fija de Snazox ($C_L = 5,35 \cdot 10^{-5}$ y $C_L = 3,21 \cdot 10^{-5} \text{M}$) y variando la concentración de Nb(V) de forma que la relación C_M/C_L variase de 0,4 a 4, se dan en la Tabla XLIV.

La Fig. 47 muestra graficamente los valores de la absorbancia en función de la relación molar C_M/C_L a una longitud de onda de 422 nm. La curva 47-I corresponde a una $C_L = 5,35 \cdot 10^{-5}$ y la curva 47-II a $C_L = 3,21 \cdot 10^{-5}$. Como puede observarse, el punto de corte de las dos ramas de cada gráfica se encuentra para valores de $C_M/C_L = 0,85$ (47-I) y de $C_M/C_L = 0,84$ (47-II).

Estos valores obtenidos se hallan en total concordancia con los de la experiencia anterior (del orden de 1,1) y nos indica que el Snazox contiene impurezas inertes del orden 10-15%.

Como conclusión final puede decirse que en exceso de agua oxigenada y aplicando el método de las relaciones molares la relación C_M/C_L y C_L/C_M es igual a 1 para el complejo ternario Nb-Snazox- H_2O_2 ; es decir el sistema es del tipo 1:1:x.

TABLA XLIV

Estequiometría del complejo Nb-Snazox en gran exceso de agua oxigenada. Método de las relaciones molares. C_M/C_L ($C_L = \text{cte}$)

$C_L = \text{cte}$	$C_M \cdot 10^{-5} M$	C_M/C_L	Abs. (422 nm)	Abs. (510 nm)
$5,35 \cdot 10^{-5}$	1,07	0,2	0,460	0,590
	2,14	0,4	0,510	0,475
	3,21	0,6	0,590	0,380
	4,28	0,8	0,640	0,287
	5,35	1,0	0,668	0,250
	6,95	1,3	0,688	0,240
	8,02	1,5	0,675	0,240
	10,7	2,0	0,677	0,247
	16,0	3,0	0,660	0,245
	21,4	4,0	0,675	0,252
$3,21 \cdot 10^{-5}$	0,64	0,2	0,330	0,295
	1,57	0,5	0,369	0,235
	2,14	0,66	0,380	0,210
	2,56	0,8	0,410	0,163
	3,21	1,0	0,415	0,155
	4,87	1,5	0,425	0,145
	6,42	2,0	0,420	0,145
	7,81	2,5	0,410	0,150
	9,63	3,0	0,420	0,145
	12,8	4,0	0,430	0,140

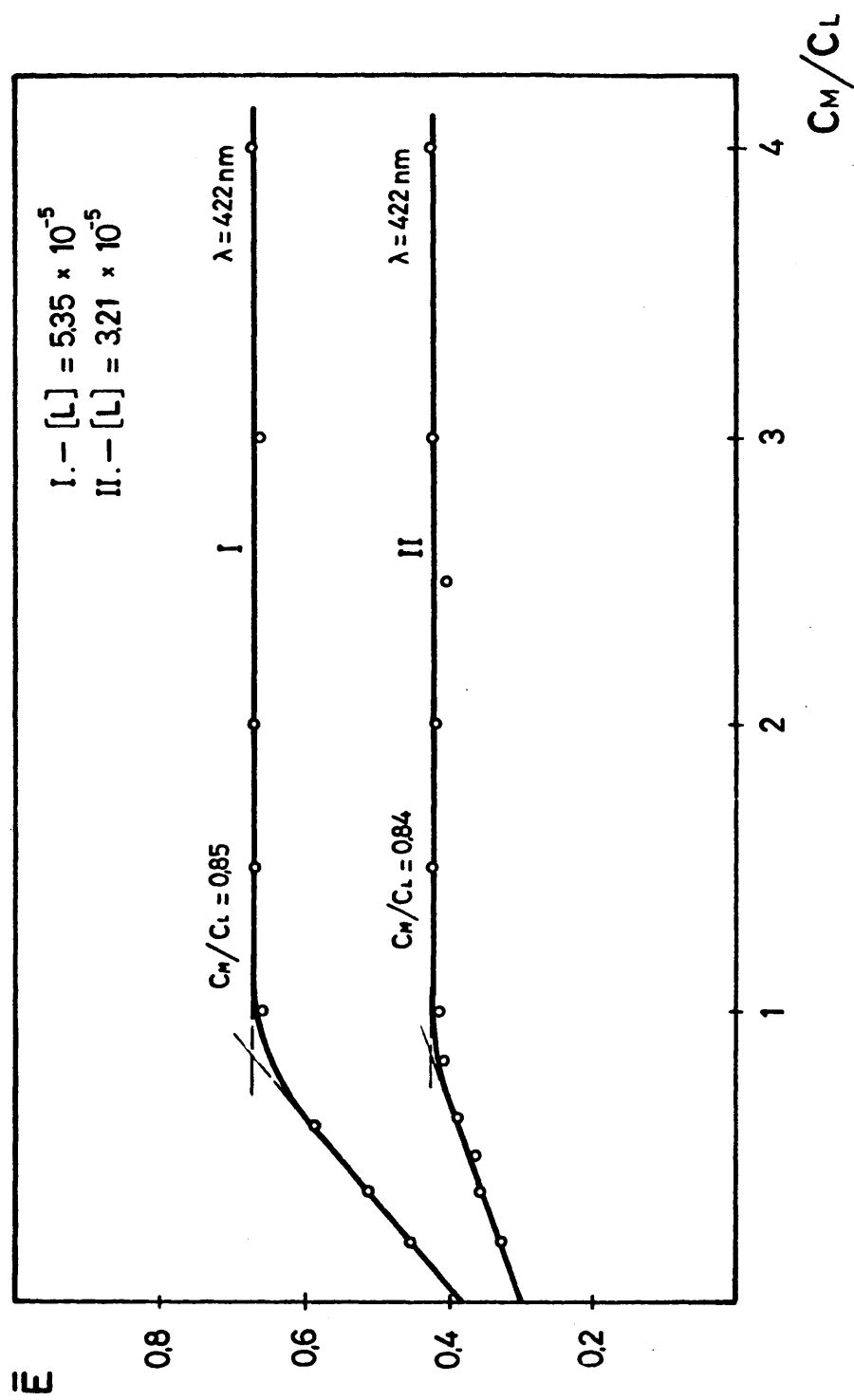


Fig. 47

c) En exceso de metal $C_M = 5 C_L$: Relación estequiométrica del H_2O_2 . (denominaremos siempre C_L a la concentración de Snazox y C_L a la del ligando monodentado H_2O_2)

La aplicación del método de las relaciones molares para determinar la relación estequiométrica del peróxido de hidrógeno, C_L , con respecto a Snazox (o Nb) se realizó manteniendo fija y en exceso la concentración de catión $C_M = 5 C_L$.

Se inició dicho estudio preparando una serie de muestras, en las que se mantuvo constante y en exceso respecto a C_L la concentración de Nb(V) $C_M = 5,35 \cdot 10^{-4}$ y $C_L = 1,07 \cdot 10^{-4}$, a las que se les adicionó cantidades crecientes de H_2O_2 , de forma que la relación molar C_L/C_L variase desde 0,2 hasta 50.

Los espectros de absorción de las diferentes muestras se filtraron frente a complejo binario, (es decir Nb-Snazox exento de H_2O_2) por lo que solo son debidos a la formación de complejo ternario. Tales espectros se dan en la Fig.48 (donde se han representado solo los más significativos) y puede comprobarse que ya para relaciones de C_L/C_L muy pequeñas se obtiene complejo ternario (ver curva 48-I donde $C_L/C_L = 0,3$). Es importante resaltar que para un intervalo de C_L/C_L comprendido entre 0,3 y 2, los espectros de absorción muestran un punto isosbético a una longitud de onda de 470 nm (correspondiente, como veremos, a una mezcla de complejo ternario y reactivo), mientras que en exceso de agua oxigenada los espectros de absorción ya no pasan por dicho punto isosbético (Curvas 48-V y 48-VI de la figura achacables a la formación exclusiva de complejo ternario al hallarnos en defecto de

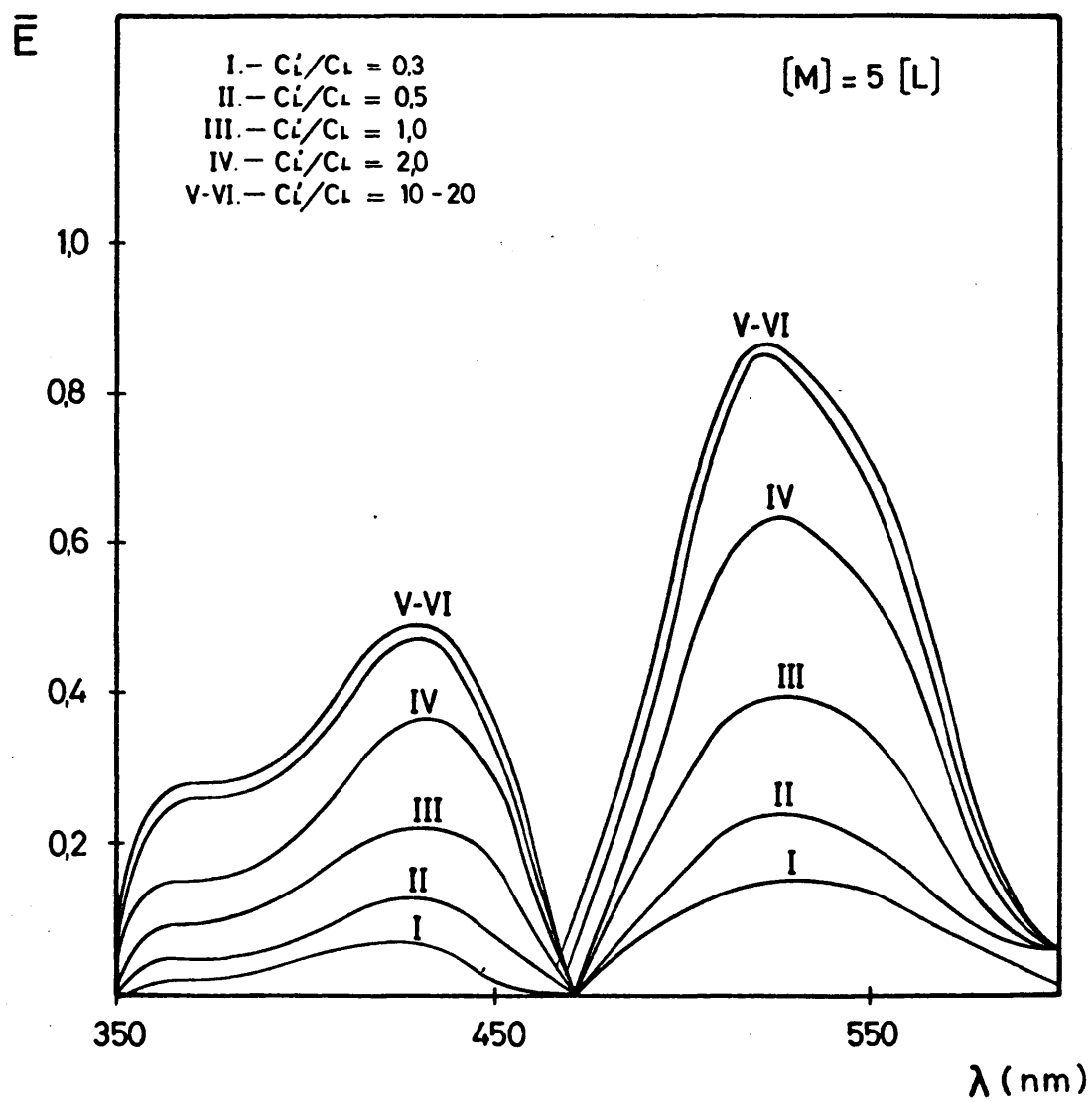


Fig. 48

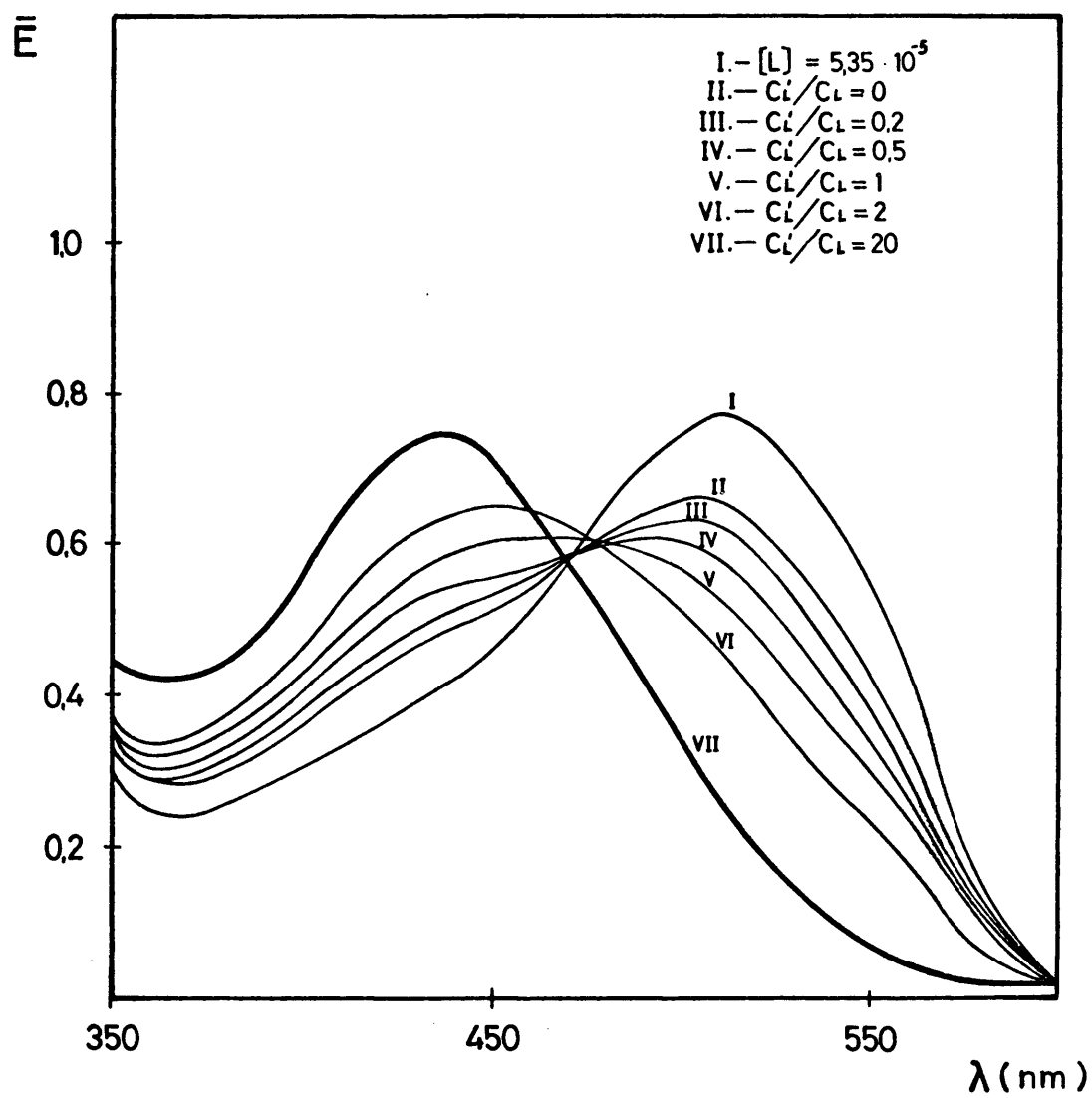


Fig.49

Snazox respecto a la concentración del Nb).

La intensidad de los valores de absorción, tanto a 435 nm (complejo ternario frente a binario análogo) como a 510 nm (complejo binario frente a ternario, "Bleaching Effect"), crecen gradualmente en función del aumento de la concentración en agua oxigenada, no obteniéndose valores constantes y reproducibles hasta un gran exceso de H_2O_2 (del orden de 10 a 20 veces la concentración de Snazox).

Puesto que $[C_M] = 5[C_L]$ cabe suponer que la concentración de Snazox libre sea despreciable por lo que se realizaron también los mismos espectros filtrados frente a agua destilada en lugar de frente a complejo binario Nb-Snazox.

Las curvas 49.-I y 49.-II en dicha figura representan los espectros de absorción del reactivo y del complejo binario respectivamente, filtrados frente a blanco espectrofotométrico de agua. El resto de las curvas (49.-III a VI) corresponden a cantidades crecientes de complejo ternario formado al aumentar la concentración de H_2O_2 en las condiciones de concentración especificadas en la Fig. 49. Es importante observar que los espectros de absorción obtenidos para valores de $C_L/C_L \leq 2$, muestran un punto isobéptico para una longitud de onda de 470 nm y un desplazamiento hipsocrómico progresivo de los máximos de absorción desde 510 nm hasta 435 nm (correspondiente al complejo ternario en exceso de H_2O_2). Una vez alcanzado dicho máximo a 435 nm, la longitud de onda del máximo de absorción no se modifica ya para concentraciones más elevadas de H_2O_2 .

El punto isosbético observado a 470 nm parece deberse al equilibrio entre el complejo ternario y el reactivo como se demostró anteriormente a partir de los espectros de absorción en función del pH (Ver Fig. 40). En realidad, puesto que a dicha longitud de onda tanto el reactivo libre como el complejo binario, como el sistema ternario muestran el mismo coeficiente de extinción molar (ver Fig. 38), es posible que para relaciones C_L/C_L inferiores a la estequiométrica parte del reactivo se halle como complejo binario Nb-Snazox.

Para una concentración del ligando auxiliar L' , tal que la relación C_L/C_L sea elevada ($\geq 10 [L]$) se obtienen las condiciones óptimas de formación del complejo ternario y adiciones superiores de agua oxigenada no producen ningún efecto ni sobre el máximo de absorción, ni sobre la intensidad de la absorbancia.

En la Fig. 50 se representan los valores de la absorbancia del complejo ternario Nb(V)-Snazox- H_2O_2 , frente al correspondiente complejo binario Nb-Snazox, en función de C_L/C_L operando en exceso de catión ($C_M = 5 C_L$) y para dos concentraciones diferentes de Snazox: $C_L = 2,67 \cdot 10^{-5} M$ (Curva 50-I, $\lambda = 435$ nm) y $C_L = 5,35 \cdot 10^{-5} M$ (Curvas 50-II y 50-III para $\lambda = 435$ y 520 nm respectivamente). Como puede observarse, los puntos de corte de los tramos rectos de las asíntotas tiene lugar para una relación $C_L/C_L = 1,90$. Teniendo en cuenta, como se comprobó anteriormente al aplicar este método en exceso de agua oxigenada para relaciones C_M/C_L ó C_L/C_M , que el reactivo "Snazox" es de un grado de pureza del orden del 90%, la estequiometría del complejo Nb-Snazox- H_2O_2 es del tipo 1:1:2.

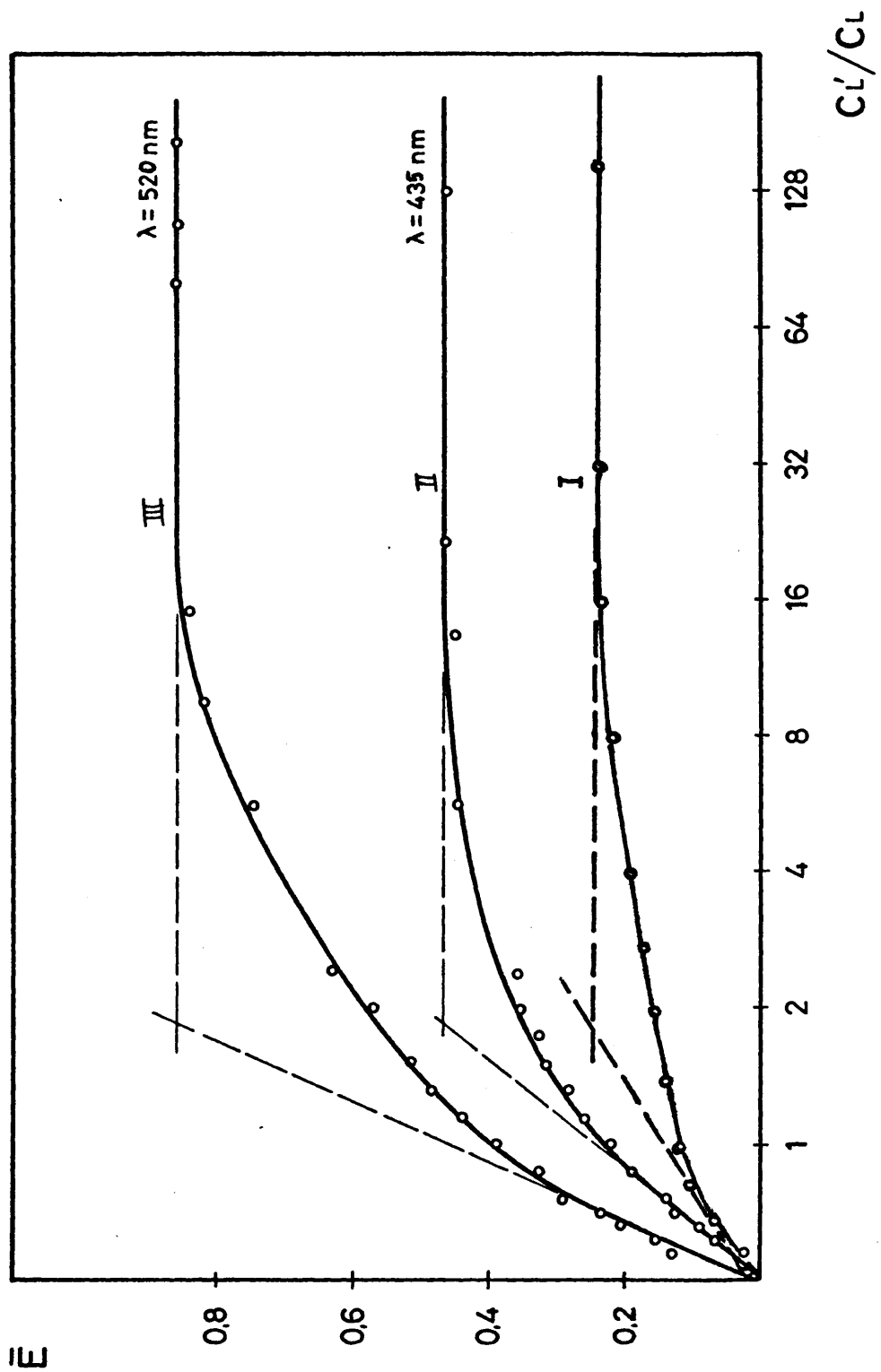


Fig. 50

2.2.- Método de las variaciones continuas.

En orden a comprobar los resultados anteriores se utilizó el método de las variaciones continuas isomolares para determinaciones espectrofotométricas de estequiometría de complejos.

Para determinar la relación de Nb:Snazox en el complejo ternario, se utilizó siempre un gran exceso de agua oxigenada como ligando auxiliar. Para ello se prepararon dos series de muestras, de forma que la fracción molar de Nb(V) variase de 0,1 en 0,1 unidades, siendo $C_L + C_M = \text{Cte.}$ y cubriendo un intervalo de fracción molar de 0,1 a 1. La diferencia entre ambas series de muestras fueron las concentraciones totales empleadas: $C_T = 1,07 \cdot 10^{-4} \text{M}$ en la primera serie y $C_T = 1,5 \cdot 10^{-4} \text{M}$ en la segunda.

Las medidas experimentales de absorbancia se efectuaron frente a blanco espectrofotométrico de agua y a las longitudes de onda de 435 y 422 nm, ambas características del sistema ternario (filtrado frente a agua o frente a blanco de reactivos). En los dos casos se efectuaron las correcciones necesarias, para eliminar la absorbancia propia del reactivo libre a dichas longitudes de onda, empleando la misma modificación que en el caso de las relaciones molares (es decir suponer una estequiometría Nb:snazox 1:1 basada en experiencias previas y descontar únicamente la absorbancia correspondiente a la concentración de ligando que quedaría libre en cada caso después de formar el complejo).

Al representar los valores de la absorbancia frente

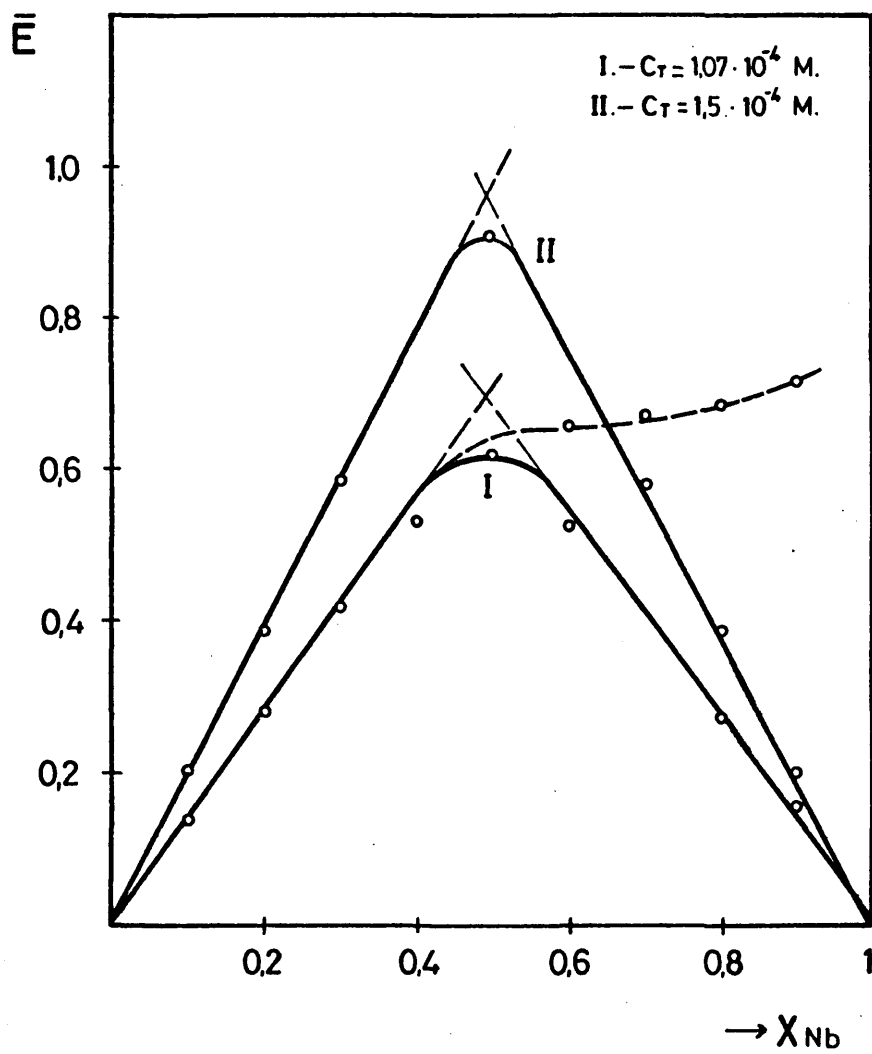


Fig.51

a la fracción molar del Nb, se observó que en las condiciones de los ensayos (exceso de H_2O_2) el complejo estaba muy poco dissociado y que la absorbancia de las disoluciones era máxima cuando la fracción molar tomaba valores de 0,48 y 0,49 para las series de concentraciones totales de $1,5 \cdot 10^{-4}M$ y $1,07 \cdot 10^{-4}M$ (Ver Fig. 51. Curvas II y I). En consecuencia, la relación estequiométrica Metal:Snazox en el complejo ternario en estudio debe ser 1:1. Así pues, todos resultados concuerdan plenamente con los obtenidos por el método de las relaciones molares.

2.3.- Método de las rectas de Asmus.-

La aplicación del método de las rectas de Asmus, para determinar la estequiometría del complejo Nb(V)-Snazox- H_2O_2 se llevó a cabo con dos tipos de experiencias: a) Para la determinación Nb/Snazox se utilizó un gran exceso de H_2O_2 , se mantuvo fija y en exceso la concentración de Nb(V) y se varió la concentración de Snazox y b) Para la determinación de las relaciones H_2O_2 /Snazox se utilizó un exceso de Nb(V), $C_M = 5 C_L$, y se mantuvo fija la concentración de Snazox adicionando volúmenes crecientes de agua oxigenada (Condiciones donde mejor se cumple el requisito de Asmus: $[Complejo] \lll [C_M]$).

La utilización del método consiste en representar, como se explicó en la parte teórica, las medidas de $1/E$ de una serie de disoluciones donde se ha variado v gradualmente frente a $1/V^n$ en un intervalo donde se cumpla

que $C_M \simeq [M]$ (o bien $[Complejo] \simeq 0$).

Los valores dados a "n" en nuestro caso han sido 0,5, 1,2 y 3, que representan el valor del coeficiente estequiométrico. Sin embargo, no existirá mas que un valor de "n" que, satisfaga la expresión propuesta por el autor, en que la función representada sea una recta.

Los resultados del tratamiento matemático de Asmus a los resultados experimentales obtenidos según a) y b) se representan en las Tablas XLV y XLVI

TABLA XLV

Aplicación del método de las rectas al estudio de la estequiometría del complejo Nb-Snazox en exceso de H_2O_2 .

$\lambda = 435 \text{ nm}$; $C_M = 2,14 \cdot 10^{-4}$; $C_L = \text{Variable}$.

ml Snazox (V)	$(1/V)^n$			E	1/E
	n=0,5	n=1	n=2		
0,2	2,20	5,00	25,00	0,150	6,66
0,3	1,82	3,33	11,08	0,225	4,40
0,4	1,58	2,50	6,25	0,300	3,33
0,6	1,29	1,66	2,75	0,450	2,27
0,7	1,20	1,42	2,01	0,520	1,92
0,8	1,12	1,25	1,56	0,600	1,66
1,0	1,00	1,00	1,00	0,750	1,33

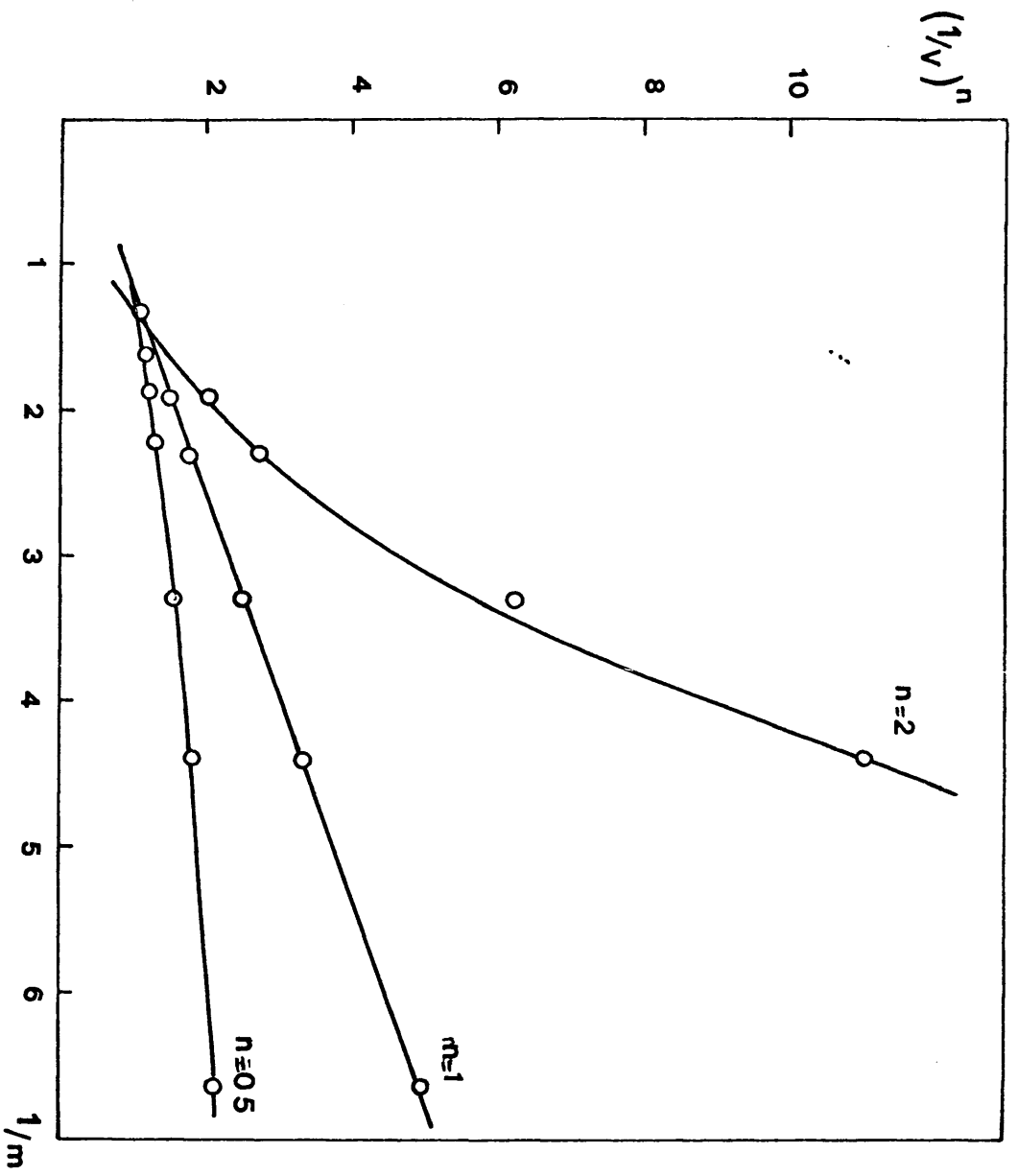


Fig 52

Los valores de $(1/V)^n$ dados en la Tabla XLV se representaron en función de $1/E$ en la Fig. 52, donde puede observarse que solo se obtiene una recta para el valor de $n=1$, con lo que se deduce que el sistema Nb-Snazox en presencia de un gran exceso de agua oxigenada da lugar a la formación de un único complejo con una relación estequiométrica Nb:Snazox 1:1. Resultados que ratifican los obtenidos al aplicar los otros dos métodos anteriormente expuestos.

TABLA XLVI

Aplicación del método de las rectas al estudio de la relación estequiométrica Snazox:H₂O₂ en el complejo Nb-Snazox-H₂O₂ en exceso de catión. $\lambda=435$ nm; $C_M = \text{cte} = 3,21 \cdot 10^{-4}$; $C_L = \text{variable}$.

ml H ₂ O ₂ (V)	(1/V) ⁿ			E	1/E
	n=1	n=2	n=3		
0,22	4,50	20,60	94,00	0,020	50,0
0,25	4,00	16,00	64,00	0,028	35,0
0,30	3,30	10,90	36,90	0,040	25,0
0,40	2,50	6,25	15,60	0,050	20,0
0,50	2,00	4,00	8,00	0,055	18,2
0,60	1,66	2,77	4,62	0,080	12,5
1,00	1,00	1,00	1,00	0,105	9,5
2,00	0,50	0,25	0,12	0,155	6,4

Los valores de $(1/V)^n$ dados en la Tabla XLVI se representaron frente a $1/E$ en la Fig.53. Solo se obtiene una recta para el valor de $n=2$, por lo cual la relación estequiométrica Snazox:H₂O₂ es 1:2 en presencia de un gran exceso de catión, $C_M = 5 C_L$. Dichos resultados concuerdan perfectamente con los obtenidos al aplicar el método de la relación de pendientes.

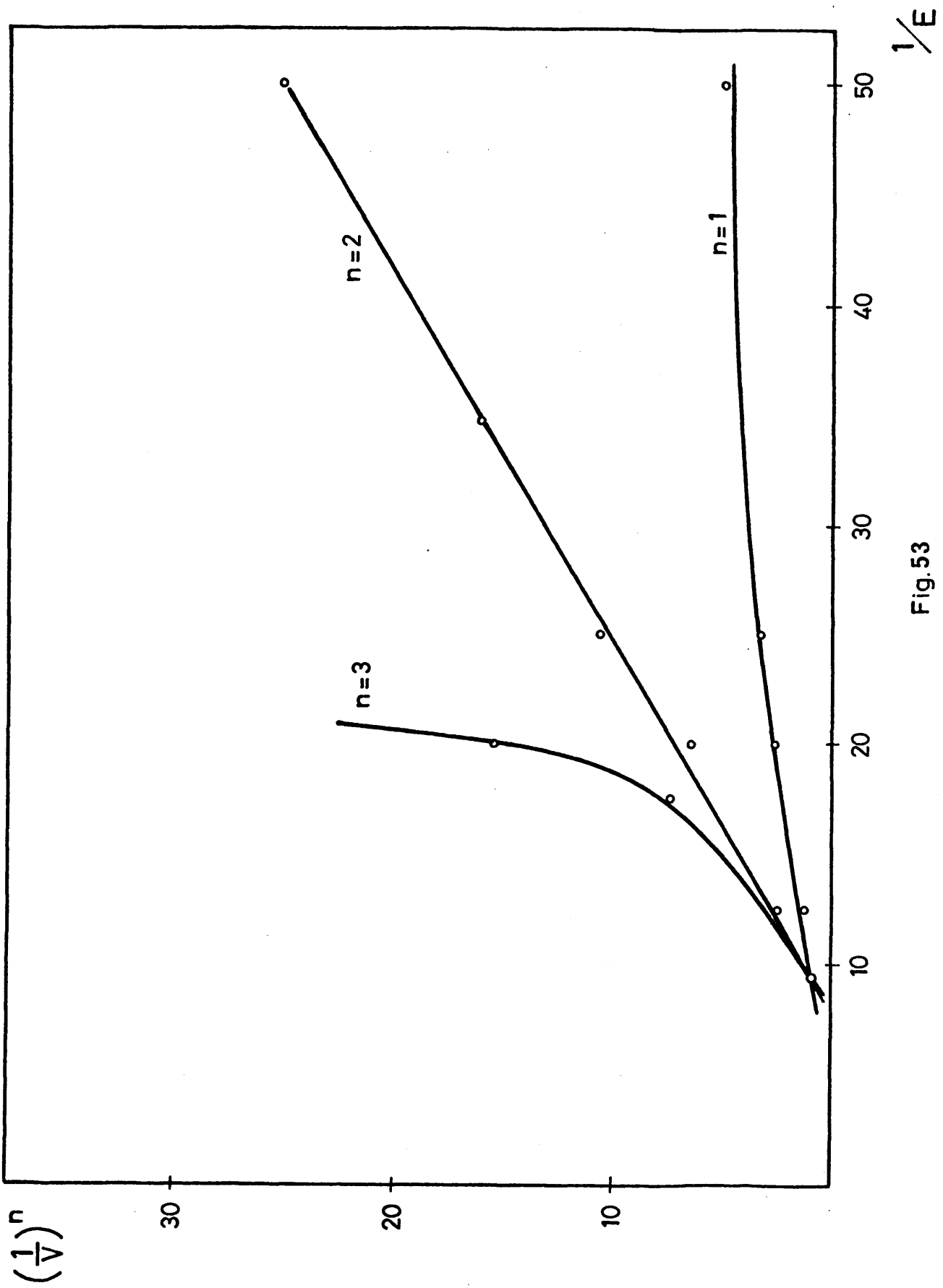


Fig.53

V.3. DISCUSION DE LAS FORMULAS Y CONSTANTES DE ESTABILIDAD DEL COMPLEJO TERNARIO Nb-SNAZOX- H_2O_2 .

A partir de los resultados espectrofotométricos hallados en la determinación de la estequiometría del complejo ternario, es factible deducir el tipo posible de complejo formado, su fórmula estequiométrica e incluso el tipo de disociación que sufre dicho complejo. La dificultad intrínseca de establecer con seguridad los equilibrios que tienen lugar en la fase acuosa en la disociación de complejos ternarios (107) se acentúan cuando el metal estudiado posee una química en disolución tan complicada como la del Nb(V).

De todos modos es importante tratar de establecer la posible reacción que tiene lugar y que constituye la base del método espectrofotométrico de determinación de Nb(V) con Snazox y agua oxigenada,

El complejo Nb-Snazox- H_2O_2 pertenece al tipo de complejos ternarios mas ampliamente utilizados con fines analíticos (108), es decir, a base de un complejo binario de un quelato metálico que satura el índice de coordinación del metal central con un ligando monodentado (HO_2^-)

Los requisitos para la formación de estos tipos de complejos son los siguientes:

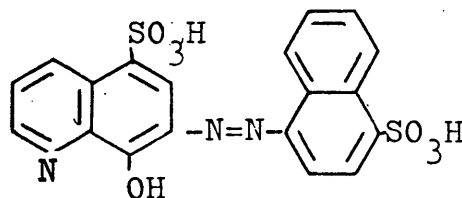
- 1.- El ligando quelante suele ser estericamente incapaz de ocupar cada una de las posiciones libres de coordinación del átomo central.
- 2.- El ligando monodentado suele ser mas pequeño y por ello estericamente capaz de ocupar posiciones libres de mas difícil acceso en la esfera de coordinación del átomo central.
- 3.- La concentración del ligando monodentado suele ser bastante alta para favorecer la condición anterior.

Por todas estas consideraciones se entiende fácilmente cómo solo una parte de los complejos metálicos de un agente quelante dado son capaces de una posterior coordinación con ligandos monodentados, y por tanto la selectividad potencial de la formación de complejos con ligandos mixtos.

Las diversas técnicas analíticas utilizadas en la determinación espectrofotométrica de la estequiometría del complejo conducen de modo coincidente a la relación estequiométrica Nb:Snazox:H₂O₂ de 1:1:2.

A pH=6, el Snazox, de fórmula:

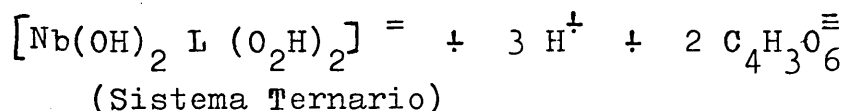
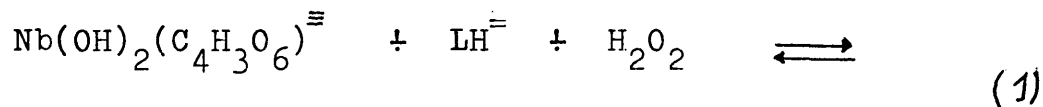
podría representarse como LH⁺ (por los dos grupos sulfónicos). Por otra parte y según las características del com



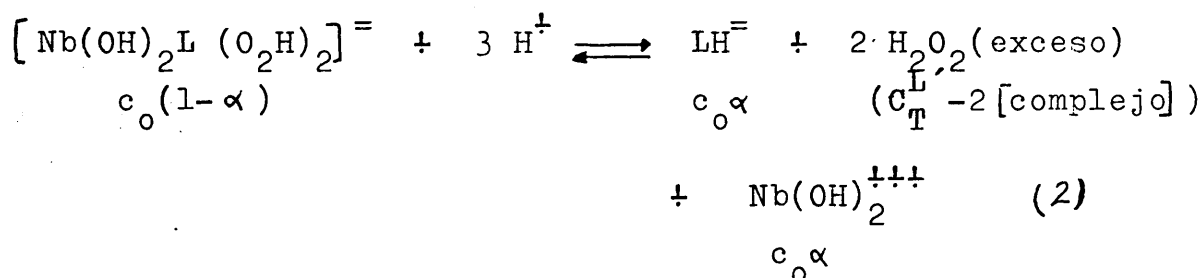
plejo ternario, (el medio fosfórico fuerte no altera los resultados obtenidos con AcH-AcNa, lo que permite suponer que no participa activamente en el equilibrio de la reacción principal) el Nb no ligado al complejo podría suponerse en forma de complejo con el tartárico del medio utilizado para la preparación de la solución "patrón"

de Nb(V) y representarse por la fórmula $\text{NbO}(\text{C}_4\text{H}_3\text{O}_6)_2^{\equiv}$ ó $\text{Nb}(\text{OH})_2 (\text{C}_4\text{H}_3\text{O}_6)^{\equiv}$ al pH 6 de trabajo (109).

En tales supuestos la reacción de formación podría formularse:



Una vez formado el complejo, a pH=6 y en un exceso de H_2O_2 (como corresponde a las condiciones óptimas para la aplicación analítica) es posible calcular el grado de disociación, α , del complejo a partir de las gráficas de relaciones molares y variaciones continuas. Dicha disociación se puede formular según:



En buena lógica podría pensarse en la disociación del complejo ternario al quelato binario. Sin embargo, la extraordinaria estabilidad del ternario en exceso de agua oxigenada ampliamente demostrada en el trabajo y la inestabilidad intrínseca del binario inclinan a excluir tal posibilidad (o al menos la cantidad de tal complejo binario sería despreciable en el equilibrio global, por cuan-

to la cantidad de Nb libre que dejaría el ternario sería insuficiente para la formación del binario, mucho mas inestable). Este supuesto se corrobora porque, como se vió anteriormente en el estudio del desarrollo del complejo en función del pH en exceso de agua oxigenada, para un intervalo de pH comprendido entre 4,8 y 7,5 los espectros de absorción correspondientes, filtrados frente a agua, corresponden al complejo ternario.

Esto nos lleva, pues, a suponer una disociación a reactivo libre $LH^=$, tal como aparece en la ecuación (2).

En cuanto a la forma en que se hallará el Nb procedente de la disociación del sistema ternario, lo mas probable es que no se halle como la especie $Nb(OH)_2^{+++}$, formulada así por sencillez, sino probablemente englobada dicha especie en algún complejo (p.e. el $Nb(OH)_2(tart.)_2^=$ antes formulada) que impida su hidrólisis y polimerización. Lo que parece poder descartarse es la formación del otro binario posible $Nb-H_2O_2$ que como es sabido solo se forma en medios de sulfúrico concentrado y se destruye en concentraciones en ácido inferiores al 20% (110).

Así pues, la disociación expresada en (2) es la mas probable y nos permitirá la determinación de la constante de disociación aparente y condicional para el complejo ternario $Nb-Snaxox-H_2O_2$ según tal mecanismo de disociación. Esta determinación se llevó a cabo a partir de las gráficas de variaciones continuas isomolares (Fig.51) y de las correspondientes al método de relaciones molares (Fig. 45-46-47-50).

Sobre las gráficas de variaciones continuas isomolares

res en exceso de H_2O_2 (Ver Fig. 51) se calculó el grado de disociación del complejo y, en función de éste, la constante de disociación del mismo para originar sus tres componentes, según (2). Mediante este método operativo y como puede comprobarse graficamente en la Fig. 51, se obtuvieron valores de $E_M = 0,97$ y $E_S = 0,92$ para la serie de medidas en que $C_T = 1,5 \cdot 10^{-4} M$.

Sustituyendo los valores citados en la expresión:

$$\alpha = \frac{E_M - E_S}{E_M}$$

dan un valor para el grado de disociación α del complejo ternario igual a 0,051.

El valor de α , calculado a partir de las gráficas de relaciones molares (en exceso de agua oxigenada) es practicamente del mismo orden.

Sustituyendo el grado de disociación así calculado en la expresión de la constante de inestabilidad que englobe la H^+ , puesto que ésta es contante y fijada por el tampon (Cte condicional y aparente):

$$K_d = \frac{[Nb(OH)_2^{+++}] [LH^-] [H_2O_2]^2}{[Nb(OH)_2L(O_2H)_2^-]} = \frac{c_o \alpha^2 (20 c_o - 2 [c_o (1-\alpha)])^2}{(1 - \alpha)}$$

puesto que la estequiometría del complejo es 1:1:2.

El cálculo correspondiente sustituyendo valores experimentales de α y c_o ha permitido obtener el valor de la constante condicional de inestabilidad citada para las diversas experiencias realizadas. Los valores calculados

pueden verse en la Tabla XLVII.

TABLA XLVII

Cálculo de los valores del pK'_d del sistema Nb(V)-Snazox-
H₂O₂ (En un gran exceso de H₂O₂)

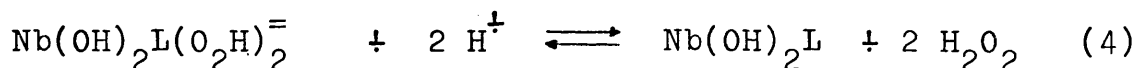
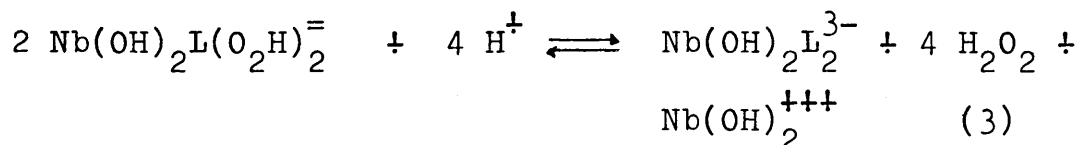
Método empleado	Concentración empleada	pH	pK'_d
Variaciones Continuas	$C_T = 1,07 \cdot 10^{-4} \text{ M.}$	6,0	12,41
	$C_T = 1,5 \cdot 10^{-4} \text{ M.}$	6,0	12,59
Relaciones Molares	$C_M = C_{te}$		
	$C_L = 5,35 \cdot 10^{-5} \text{ M}$	6,0	13,42
	$C_L = 2,67 \cdot 10^{-5} \text{ M}$	6,0	13,40
	$C_L = C_{te}$		
	$C_M = 5,35 \cdot 10^{-5} \text{ M}$	6,0	13,06
	$C_M = 3,21 \cdot 10^{-5} \text{ M}$	6,0	13,42

$$p\bar{K} \pm 3\bar{S} = 13,05 \pm 0,55$$

Como se desprende de los resultados dados en la Tabla XLVII, los valores de la constante de disociación condicional del complejo ternario en un gran exceso de agua oxigenada son bastante concordantes ya sea a partir de las gráficas de relaciones molares, como utilizando los datos obtenidos por variaciones continuas isomolares.

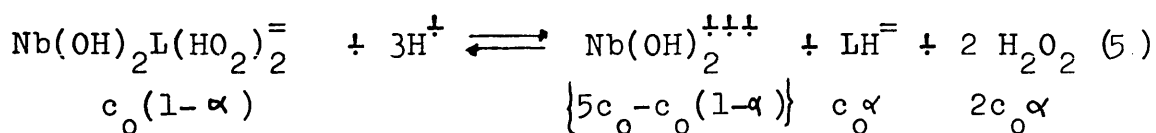
Cuando la concentración de H_2O_2 utilizada sea del orden o inferior a la estequiométrica, la posibilidad de que la disociación del complejo transcurra por una vía diferente es muy elevada.

Las formas de disociación podrían ser:



etc...

o bien, si el complejo binario está muy disociado:



Evidentemente no poseemos evidencia experimental suficiente para dilucidar de un modo directo cual de estos equilibrios (a los que habría que añadir la posibilidad de formación de complejos del Nb(OH)_2^{+++} con el tartárico, el tampon o incluso algún posible tipo de complejo incoloro con el H_2O_2) predomina en la disolución en defecto de agua oxigenada.

Sin embargo, a base de los datos experimentales obtenidos para concentraciones en H_2O_2 inferiores a la estequiométrica (Fig. 50) es posible calcular el grado de disociación del complejo en tales condiciones.

Como es lógico el α será diferente según el equilibrio considerado: (2), (3) ó (4).

Puesto que K_d es constante de equilibrio condicional lo será siempre que operemos a pH=6 (como es el caso también en defecto de H_2O_2).

Luego, en principio, podemos suponer que la disociación viene regida por (5), calcular el α que cabría esperar en las condiciones experimentales consideradas (de c_o (complejo), defecto de H_2O_2 y exceso de metal) y compararlo con el obtenido realmente. Si ambos difieren significativamente (5) no será el equilibrio predominante.

De la ecuación

$$K_d = \frac{[Nb(OH)_2^{++}] [LH^-] [H_2O_2]^2}{[Nb(OH)_2 L(O_2H)_2^-]} \quad (6)$$

queda para nuestras condiciones:

$$10^{-13} = \frac{\{5c_o - c_o(1-\alpha)\} c_o \alpha (2 c_o \alpha)^2}{c_o (1-\alpha)} \quad (7)$$

para $c_o = 5,35 \cdot 10^{-5}$ y $c_o = 2,67 \cdot 10^{-5}$

el cálculo teórico de α según (7) da valores de

$\alpha = 0,29$ y $\alpha = 0,44$ respectivamente.

Los valores experimentales de α deducidos de las experiencias de relaciones molares con H_2O_2 en defecto (fig. 50) proporcionan un valor de $\alpha = 0,26$ y $\alpha = 0,40$, que como se observa muestra una concordancia notable con el calculado teóricamente. En consecuencia se puede predecir

la disociación del complejo ternario en base al equilibrio (5) no solo en exceso de agua oxigenada, sino también en defecto de dicho ligando monodentado.

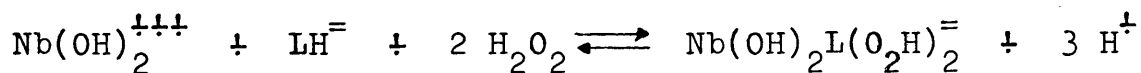
TABLA XLVIII

Cálculo de los valores del pK'_d del sistema Nb(V)-Snazox-
H₂O₂ (En exceso de catión)

Método empleado	Concentración empleada	pH	pK'_d
Relaciones	$C_L = 2,67 \cdot 10^{-5}$	6,0	13,27
Molares	$C_M = Cte = 5 C_L$ $C_{L'} = \text{variable}$		
Relaciones	$C_L = 5,35 \cdot 10^{-5}$	6,0	13,40
Molares	$C_M = Cte = 5 C_L$ $C_{L'} = \text{variable}$		

$$p\bar{K} = 13,33$$

Resumiendo, pues, la reacción que probablemente tiene lugar en cualquier caso para originar el complejo mixto de coordinación insaturada debe ser, en términos sencillos:



(aunque $Nb(OH)_2^{\frac{1}{2}++}$ se refiere en realidad a Nb no ligado al complejo ternario y podría por tanto formularse como Nb-tartárico, Nb-PO₄H₃, etc)

La importancia del equilibrio anterior incluso para $[H_2O_2]$ inferiores a la relación estequiométrica, se manifiesta también en el hecho de que los valores de la K_d correspondientes determinados a partir de los α encontrados en defecto de H_2O_2 son practicamente idénticos a los obtenidos con datos correspondientes a un exceso de H_2O_2 , como puede verse en la Tabla XLVIII

V.4. CARACTERISTICAS ANALITICAS DE LA REACCION COLOREADA.-

4.1.- Línea de calibrado, Cumplimiento de la ley de Beer: Sensibilidad y Precisión.

Los resultados obtenidos para determinar la estequiometría del complejo mediante el método de las relaciones molares (C_L/C_M) demostraron que a partir de una relación $C_L/C_M = 1,4$ los valores de absorbancias del complejo ternario, frente a blanco análogos de reactivos, permanecen constantes. Este hecho nos llevó a elegir una concentración de Snazox que fuese en todo momento al menos el doble de la máxima concentración de metal a analizar.

Para verificar el rango de concentraciones en el que el complejo cumple la ley de Beer, se preparó una serie de muestras en matraces aforados de 10 ml, conteniendo de 1 a 15 $\mu\text{g/ml}$ de Nb(V), 2 ml de Snazox (conc.= $1,07 \cdot 10^{-3}$), 2 ml de disolución tampón PO_4HK_2 (1M), 1 ml de H_2O_2 (del 3,6 % (p/v) y agua bidestilada hasta el enrase de 10 ml.

Las medidas de absorbancia de las disoluciones así obtenidas se realizaron a dos λ : a la longitud de onda de 422 nm correspondiente al máximo de absorción del complejo ternario frente a reactivo análogo y a la de 520 nm observada para el máximo blanco de reactivo frente a complejo ternario (efecto de Bleaching o decoloración por

la formación del complejo).

En la Fig. 54 se representan los valores encontrados para las absorbancias en función de la concentración de Nb(V) a ambas longitudes de onda. A la longitud de onda de 422 nm la línea de calibrado cumple la ley de Beer-Lambert para un intervalo de concentración de Nb de 1 a 10 $\mu\text{g/ml}$. Concentraciones superiores dan lugar a valores muy altos de absorbancia y por consiguiente deja de cumplirse la ley de Beer. Por la misma razón, a una longitud de onda de 520 nm, en que la sensibilidad es mucho mayor, solo se obtuvo un calibrado lineal para un intervalo de la concentración de Nb(V) comprendido entre 1-6 ppm.

La sensibilidad de la determinación, expresada en términos del coeficiente de extinción molar, obtenido a partir de la ecuación:

$$\epsilon = \frac{\text{Abs.}}{l \cdot c}$$

donde: Abs.= Absorbancia correspondiente a una concentración cualquiera de Nb(V) que cumpla la ley de Beer.

c = Concentración de metal elegida que cumpla la ley de Beer.

l = Longitud de la cubeta en cm.

resultó ser de $(9,10 \pm 0,07) 10^3 \text{ l. mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ para una longitud de onda de 422 nm y de $(2,06 \pm 0,03) 10^4$ para una longitud de onda de 520 nm ("Bleaching effect")

La precisión en condiciones óptimas, expresada en

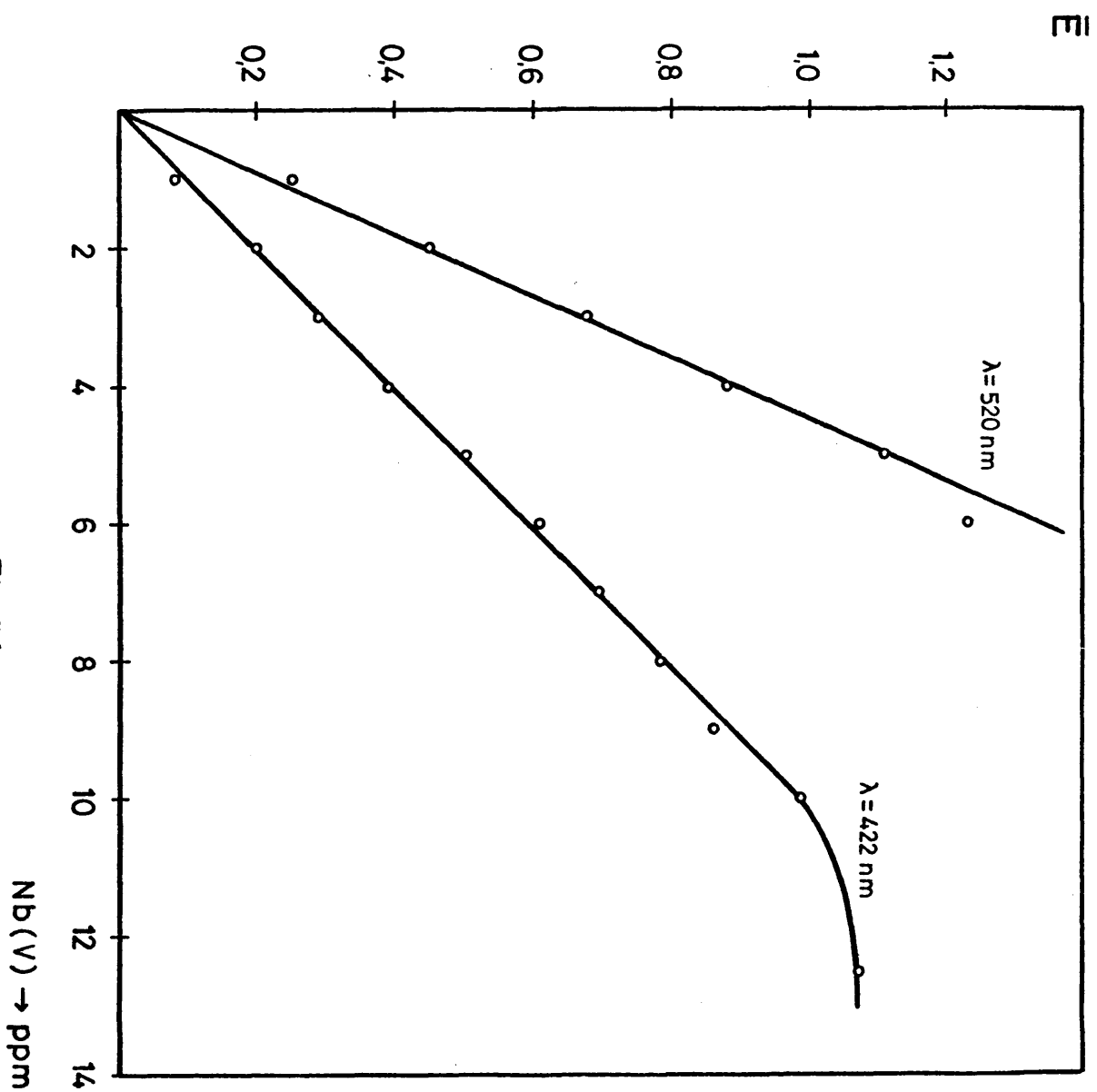


Fig. 54

términos de la desviación típica, fué de $\pm 1,3\%$ para $\lambda = 520$ nm y de $\pm 0,8\%$ a $\lambda = 422$ nm, para 10 determinaciones análogas de 40 μg . totales de Nb(V) de una solución de referencia de Nb(V) recientemente preparada a partir de una solución patrón.

4.2.- Interferencias.-

El estudio de la selectividad de la determinación espectrofotométrica de Nb(V) por el método que se propone se realizó estudiando el efecto de diversos iones sobre dicha determinación.

Como posibles elementos interferentes se eligieron, fundamentalmente, los mas comunmente asociados al Nb en aceros y aleaciones. El efecto de la presencia de estos elementos en la determinación espectrofotométrica de Nb con Snazox y agua oxigenada se controló mediante la comparación de la absorbancia de referencia (correspondiente a una cantidad de Nb(V) de la disolución patrón) y la absorbancia de la misma cantidad de Nb(V) en presencia de concentraciones variables del elemento interferente. Los elementos interferentes elegidos fueron: V(V), Cr(III), Mn(II), Mg(II), Ni(II), Na(I), K(I), Pb(II), As(III), Cu(II), Ti(IV), Al(III), Co(II) y los aniones y agentes enmascarantes: F^- , EDTA, Trietanolamina (TEA), $\text{C}_2\text{O}_4^{=}$, TiO_2 , $\text{SO}_4^{=}$, NO_3^- , Cl^- .

En principio, la interferencia producida por distintos elementos en la determinación de Nb(V) puede ser de dos tipos: a) Que la sustancia interferente sea coloreada, con un espectro de absorción que se superponga al del complejo ternario Nb-Snazox-H₂O₂, pero que no reaccione con los ligandos que forman el complejo ternario (en tal caso podríamos eliminar en el análisis de muestras reales su efecto utilizando un blanco de reactivos que contengan la misma cantidad de elemento extraño que suele contener la muestra, técnica utilizada a menudo en análisis de rutina). b) Que el elemento interferente (coloreado o no) reaccione con uno de los dos ligandos o con los dos dando lugar a otro nuevo complejo. En este caso existe la posibilidad de que el espectro de absorción del segundo complejo se superponga o no al ternario en estudio. En caso de no superponerse o que la sensibilidad sea mucho menor que la correspondiente a la coloración del Nb-Snazox-H₂O₂ no produciría interferencia (al menos para concentraciones pequeñas). En caso contrario, consideraremos que el elemento interfiere en mayor o menor proporción (dependiendo de las características espectrales y de la sensibilidad del complejo binario o ternario formado con el elemento interferente).

En lo que sigue estudiaremos los resultados obtenidos en este estudio de interferencias, bajo la perspectiva expuesta, para cada caso.

1.- Interferencias de cationes.-

Vanadio.- Se estudia la determinación de Nb(V) en presencia de vanadio para relaciones en peso de Nb:V 1:1 y 1:5. Los espectros de absorción realizados, conteniendo 2,5 ug/ml de Nb(V) demuestran que a la longitud de onda de 422 nm la presencia de V es tolerable para una relación 1:1 con el Nb, mientras que a 520 nm la absorbancia crece un 20% con respecto a la de referencia.

El tipo de interferencia producida por el Vanadio se debe a la formación de un complejo binario con el Snazox, visible a simple vista antes de adicionar el H_2O_2 con 3 ug/ml de vanadio.

Titanio.- Se prepara una solución acuosa de Ti(IV) por dilución en medio ácido de Cl_4Ti . La adición de pequeñas cantidades de Ti(IV) (en relación 1:1 con el Nb) al complejo ternario Nb-Snazox- H_2O_2 produce grandes incrementos de los valores de la absorbancia aunque no varía el hábito de los espectros, así, para una relación 1:1 en peso con Nb la absorbancia a 422 nm es de 0,42 mientras que en ausencia de Ti es de 0,255. Si las medidas se realizan frente a blanco de reactivo conteniendo la misma concentración de Ti que las muestras se obtiene una disminución de la absorbancia respecto al valor real; es decir, este elemento reacciona también con el Snazox en las condiciones de la determinación.

El espectro de absorción de Ti con Snazox y H_2O_2 frente a blanco de reactivo es análogo al obte-

nido con el complejo ternario de Nb y posee una sensibilidad aproximadamente del doble. Es evidente, por lo tanto, que no se puede realizar la determinación de Nb(V) en presencia de Titanio.

Cobre.- Se parte de una solución de Cu(II) preparada a partir de sulfato de cobre y se estudia el efecto de un exceso de hasta 10 veces del elemento interferente. Ya para una relación en peso de Cu:Nb 1:1 los espectros de absorción del complejo frente a blanco de reactivo muestran un desplazamiento batocrómico de los máximos de absorción de 20-25 nm y un gran incremento en los valores de la absorbancia (de 0,26 a 0,62 a 420 nm). Si el espectro de absorción del complejo ternario de Nb(V) en presencia de Cu se realiza filtrando frente a reactivo con la misma cantidad de cobre que la muestra, presenta el mismo hábito que el de referencia (exento de Cu) pero se observa, como en el Ti, un gran decrecimiento de la intensidad de los máximos de absorción, lo que parece indicar la formación de un complejo binario Cu-Snazox.

Aluminio.- La adición de cantidades de Al, obtenida a partir de $(\text{NO}_3)_3\text{Al}$ en relación de Al:Nb de 10:1 da lugar a la aparición de un gran precipitado. En relación 1:1 se observa una influencia positiva de Al respecto a la de referencia, si las medidas se efectúan frente a blanco de reactivo exento de Al. Otros ensayos demostraron que el

Al (III) forma un complejo con el Snazox, cuyo espectro de absorción es similar al del Nb pero de sensibilidad ligeramente inferior.

Cobalto.- Se prepara una solución de Co(II) de 500 $\mu\text{g/ml}$ a partir de $(\text{NO}_3)_2\text{Co}$. La adición de Co(II) en una relación 10:1 con el Nb da lugar a la formación de un complejo binario con el Snazox. El espectro de absorción del complejo ternario de Nb en presencia de cobalto muestra desplazamientos batocrómicos de los máximos de absorción y un gran aumento de la intensidad de las bandas de absorción con respecto al de referencia (2,5 $\mu\text{g/ml}$ de Nb(V)). Incluso para relaciones peso Nb:Co 1:1, el Co interfiere seriamente para la determinación de Nb. El espectro de absorción del complejo formado por el Co(II) con el Snazox en presencia de H_2O_2 a pH=6 mostró un desplazamiento batocrómico del máximo de absorción de 10-15 nm con respecto al del complejo ternario de Nb, siendo la sensibilidad del color formado muy superior a la de éste último complejo.

Cromo.- Se parte de una solución de $(\text{NO}_3)_3\text{Cr}$ de 100 ppm. Los valores de absorbancia en la determinación de Nb(V) en presencia de Cr(III) en un gran exceso son mucho mayores que las de referencia.

La relación máxima de Cr(III) con respecto al Nb que no interfiere para la determinación del metal es de 1:1 (para una concentración de Nb de 2,5 $\mu\text{g/ml}$).

Manganeso.- Se parte de una solución de SO_4Mn . El espectro de absorción del complejo $\text{Nb-Snazox-H}_2\text{O}_2$ en presencia de una concentración de Mn de 10 veces la concentración de Nb (2,5 ug/ml) muestra un desplazamiento batocrómico de los máximos de absorción de 10 a 20 nm y las absorbancias registradas son notablemente superiores. La relación máxima de manganeso respecto a niobio permisible para la determinación de Nb(V) fué de 1:1 realizando las medidas a una longitud de onda de 422 nm.

Magnesio.- Se parte de una solución de Mg(II) a partir de SO_4Mg . Se realiza la determinación de Nb(V) en presencia de un exceso en peso de 5,10 y 50 veces con respecto al niobio. Los resultados obtenidos ponen de manifiesto la posibilidad de determinar Nb(V) en presencia de una concentración máxima de Mg de 10 veces la concentración de Nb(V). Concentraciones superiores dan como resultado un aumento de los valores de la absorbancia.

Niquel.- Se parte de una solución de Ni(II) de 500 ppm preparada a partir de $(\text{NO}_3)_2\text{Ni}$. La presencia de Ni, en un exceso de 10 veces la concentración de Nb, da lugar a un desplazamiento batocrómico de los máximos de absorción de 25 a 30 nm y a un aumento notable de la absorbancia (de 0,25 a 0,32). Solo si el Ni se encuentra presente en la misma concentración (en peso) que el Nb no interfiere en su determinación.

Hierro.- Se preparó una solución de Fe(III) a partir de $(\text{SO}_4)_3 \text{Fe}_2\text{SO}_4(\text{NH}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$. (La influencia del Fe(II) en la formación del complejo ternario no se realizó ya que al trabajar en exceso de agua oxigenada se oxidaría a la forma de Fe(III)). Las medidas de absorbancia del complejo ternario Nb-Snazox- H_2O_2 en presencia de cantidades crecientes de Fe(III) (un exceso de 3, 5 y 10 veces la concentración de Nb(V)) da lugar a valores constantes de la absorbancia a 422 nm pero todos ellos son superiores a los obtenidos en ausencia de Fe(III). Parece que, contra lo que cabría esperar, los PO_4^{\equiv} del tampon no ejercen un enmascaramiento eficaz ni siquiera para concentraciones pequeñas de Fe(III).

Potasio.-La presencia de sodio y potasio no interfiere en y Sodio en desarrollo del complejo Nb-Snazox- H_2O_2 en cualquiera de las concentraciones estudiadas (del orden de 10^5 veces la de Nb).

Plomo.- Se partió de una disolución de Pb(II) obtenida con $(\text{NO}_3)_2\text{Pb}$. Se ensayó la determinación de Nb en presencia de un exceso en peso de Pb de hasta 100 veces la concentración de Nb, observándose que hasta un exceso de 10 veces no interfiere para la determinación de Nb(V). Concentraciones superiores dan como resultado un decrecimiento de los valores de la absorbancia.

Arsénico.- Se preparó una disolución de 500 ug/ml de As (III) a partir de As_2O_3 . La adición de grandes excesos de As(III) al complejo ternario Nb-Snazox- H_2O_2 (del orden de 100 veces) no producen variaciones en las características espectrales pero si en las intensidades de los máximos de absorción. De todos modos es tolerable la presencia de As(III) en exceso de hasta 10 veces la concentración de Nb.

La Tabla XLIX da una visión de conjunto de las interferencias observadas ya que resume la influencia de los diversos elementos ensayados sobre la determinación de niobio con Snazox y agua oxigenada.

TABLA XLIX

Proporciones máximas de elementos interferentes tolerables en la determinación de Nb(V) para una concentración de 2,5 ug/ml.

Cationes	Estado	Relación en peso
V(V)	VO_3^-	1:1
Cr(III)	$(\text{NO}_3)_3\text{Cr}$	1:1
Mn(II)	SO_4Mn	1:1
Mg(II)	SO_4Mg	1:10
Ni(II)	$(\text{NO}_3)_2\text{Ni}$	1:1
Na(I)	AcNa	$1:10^5$
K(I)	PO_4HK_2	$1:10^5$
Pb(II)	$(\text{NO}_3)_2\text{Pb}$	1:10
As(III)	As_2O_3	1:10
Fe(III)	$(\text{SO}_4)_3\text{Fe}_2 \cdot \text{SO}_4(\text{NH}_4)_2$	interfiere
Cu(II)	SO_4Cu	interfiere
Ti(IV)	Cl_4Ti	interfiere
Al(III)	$(\text{NO}_3)_3\text{Al}$	interfiere
Co(II)	$(\text{NO}_3)_2\text{Co}$	interfiere

2.- Interferencias de aniones.

Fluoruros.- Se estudió la influencia del ión fluoruro en un amplio intervalo de concentración (de $3 \cdot 10^{-3}$ a $5 \cdot 10^{-1}$ M) siendo la concentración de Nb de $6,42 \cdot 10^{-5}$ M).

Como es bien sabido el anión fluoruro al igual que el H_2O_2 es un ligando monodentado con gran afinidad por el Nb(V), pudiendo, por lo tanto, dar lugar a la formación de complejos ternarios con Nb(V) y Snazox. Por esta razón se llevó a cabo un estudio sobre la posible formación de complejo ternario Nb-Snazox- F^- . Para ello se adicionaron cantidades crecientes de fluoruro a una solución de Nb-Snazox cubriendo un intervalo de concentraciones, con relación al Nb, de 1:1 a 1:20. Los espectros de absorción correspondientes no mostraron ningún efecto sobre la posición del máximo de absorción observándose simplemente la competencia del ión fluoruro con el quelante Snazox a las elevadas concentraciones del primero. En consecuencia, los resultados obtenidos apuntan hacia la conclusión de que el fluoruro no da lugar a la formación de complejos mixtos con el sistema Nb-Snazox. Dada la acción enmascarante del fluoruro sobre el Nb(V) se procedió a determinar la concentración máxima permisible de este anión que no produzca interferencia en la determinación de Nb(V) con Snazox y agua oxigenada por el método que se

propone. Los resultados experimentales obtenidos demostraron que hasta una concentración 0,2 M en F^- se puede determinar Nb(V) sin pérdida de sensibilidad en el método.

EDTA.- Al igual que en el caso de los fluoruros se inició el estudio de la posibilidad del EDTA como agente auxiliar para la formación de complejos mixtos con el sistema Nb-Snazox. Se comprobó nuevamente que la adición de EDTA no influía para nada en las características espectrales (es decir, parece ser que dicho ligando no forma complejos mixtos con el sistema Nb-Snazox en las condiciones ensayadas). En consecuencia solo puede actuar como enmascarante y se procedió a determinar la concentración máxima tolerable de EDTA en la determinación de Nb(V). Los resultados obtenidos demostraron que, la adición de cantidades crecientes de EDTA originan un decrecimiento gradual de los valores de la absorbancia, siendo tolerable solamente la presencia de una concentración de $5 \cdot 10^{-4}$ M de EDTA para una concentración de Nb de $5,35 \cdot 10^{-5}$.

Trietanolamina.- Debido a que la trietanolamina es un buen agente complejante de diversos cationes (p.e. Cu, Fe, Al, etc. que molestan en el método de determinación de Nb con Snazox- H_2O_2) se estableció experimentalmente la concentración máxima de trietanolamina tolerable en el citado

método de determinación de Nb. Para ello, se preparó una solución de trietanolamina al 5% en agua neutralizando su basicidad hasta un pH aproximadamente de 6. Se determinó la influencia de la trietanolamina en el desarrollo del color del complejo mixto Nb-Snazox- H_2O_2 , observándose que incluso la máxima concentración ensayada, (al 3%, es decir, 0,8M) la presencia de trietanolamina no ejerce ningún efecto sobre la formación del complejo mixto Nb-Snazox- H_2O_2 .

Oxalatos.- Se comprobó como en casos anteriores que los oxalatos no dan lugar, como sustituyentes del H_2O_2 , a la formación de un complejo mixto con el sistema Nb-Snazox. Además, su presencia no molesta prácticamente en la determinación de Nb. Solo para concentraciones bastante elevadas (del orden de 0,05 M) se produce un desplazamiento batocrómico de los máximos de absorción (de aproximadamente 25 nm) del complejo mixto Nb-Snazox- H_2O_2 . La adición de cantidades crecientes de oxalato al complejo ternario da como resultado una disminución gradual de las medidas de absorbancia. La concentración máxima de oxalato, permisible sin pérdida de sensibilidad, en la determinación de Nb es 0,05 M.

Citratos.- Para determinar la concentración límite de ácido cítrico tolerable en la determinación de Nb(V) sin pérdida notable de sensibilidad se estudió el efecto de la adición de cantidades crecientes

de ácido cítrico 0,1 M de forma que la concentración final en este enmascarante variase de $5 \cdot 10^{-4}$ a $5 \cdot 10^{-3}$ M. Los resultados experimentales obtenidos demuestran que concentraciones de citratos superiores a $5 \cdot 10^{-4}$ M originan ya una pérdida de sensibilidad significativa en la determinación de Nb.

Tartratos.— La adición de cantidades crecientes de solución de tartárico a pH=6 al complejo mixto, de forma que la concentración final variase desde 0,12 a 1,2 %, demostró que para una longitud de onda de medida de 420 nm (complejo frente a reactivo) la concentración máxima permisible de tartratos es $1,4 \cdot 10^{-2}$ M mientras que para $\lambda=510$ nm (reactivo frente a complejo) la sensibilidad no varía, utilizando una concentración final de tartratos hasta $2 \cdot 10^{-2}$ M.

Fosfatos.— Como se comprobó en el estudio de la influencia de diversas soluciones tampon para fijar un pH=6 el tampon de PO_4HK_2 (pH=6) no altera la determinación de Nb(V) utilizando otras disoluciones reguladoras no complejantes (p.e. AcH/Ac^-). La concentración molar máxima tolerable de fosfatos es del orden de 0,43 M.

Tiourea.— Puesto que la tiourea es un reactivo que puede utilizarse para eliminación de ciertas interferencias se ensayó el efecto de la adición de cantidades crecientes del reactivo acuoso al 0,1% al complejo mixto de Nb. Se observó que incluso para concentraciones muy pequeñas de tiourea tenía lugar una descomposición del colorante Snazox (probablemente por reducción).

Discusión.- A la vista de todos los resultados obtenidos sobre interferencias, se pone de manifiesto la mayor selectividad del método frente a aniones de distinta naturaleza que frente a cationes. Es de hacer notar que aniones caracterizados por su extraordinario poder complejante del Nb(V), p.e. F^- , PO_4^{3-} , etc, no ejercen ningún efecto observable sobre la formación del complejo ternario Nb-Snazox- H_2O_2 , lo cual pone de manifiesto nuevamente la robustez de dicho complejo.

Un resumen de los resultados obtenidos en los estudios sobre aniones puede verse en la Tabla I L.

Como se desprende de los datos dados en la Tabla XLIX sobre interferencia de cationes, el método para la determinación de Nb mediante la formación del complejo ternario Nb-Snazox- H_2O_2 es relativamente poco selectivo, contrariamente a lo que ocurre con los aniones. La causa principal de este fenómeno se debe al pH en que transcurre la reacción (pH=6) ya que el Snazox en este medio produce reacciones coloreadas con muchos metales.

Es decir, la selectividad que cabría esperar por formación del complejo ternario no se alcanza en la determinación espectrofotométrica debido a que existen muchos cationes que forman complejos coloreados binarios con absorción de radiación en la zona del máximo del complejo ternario Nb-Snazox- H_2O_2 (probablemente la extracción del complejo puede conducir a medidas mucho más selectivas).

TABLA L.

Concentración límite permisible para la determinación de Nb(V) de aniones de naturaleza enmascarante.

Anión Interferente	Molaridad tolerable	
	$\lambda = 420$	$\lambda = 510$
F^-	$2 \cdot 10^{-1}$	10^{-1}
EDTA	$5 \cdot 10^{-4}$	10^{-2}
Trietanolamina	$8 \cdot 10^{-2}$	$8 \cdot 10^{-2}$ a)
$C_2O_4^{=}$	$5 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-3}$
Citratos	$5 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-4}$
Tartratos	$1,4 \cdot 10^{-2}$	$2 \cdot 10^{-2}$
Fosfatos	$4,3 \cdot 10^{-1}$	$4,3 \cdot 10^{-1}$
Tiourea	Descompone al reactivo.	

a) Límite máximo de concentración ensayado.

**B.VI.- APLICACION ANALITICA A LA DETERMINACION DE Nb
EN ACEROS Y ALEACIONES.**

VI.1.- INTRODUCCION.

El 4-(2-Piridilazo-resorcinol) (PAR) es uno de los reactivos analíticos mas ampliamente utilizados para la de terminación espectrofotométrica de microcantidades de Nb(V) (57-111-112). Por ello, y con la finalidad de poder reali-
zar un estudio comparativo, tanto desde el punto de vista de sensibilidad como de selectividad, con los tres méto-
dos espectrofotométricos desarrollados en la presente te-
sis, se ha realizado un estudio de las características de la reacción coloreada del Nb(V) con el PAR.

1.1.- Características del Sistema Nb(V)-PAR.

El Nb(V) reacciona con el PAR a un pH en las inme-
diaciones de 6, de forma casi instantánea, dando lugar a la formación de un complejo fuertemente coloreado.

El espectro de absorción del sistema Nb(V)-PAR (fil-
trado frente a blanco de reactivo) exhibe un máximo de ab
sorción a 550 nm, mientras que el del PAR, filtrado fren-
te a agua, presenta su máxima intensidad a una longitud
de onda de 485 nm.

Las condiciones óptimas para la formación del comple-
jo tienen lugar para un pH comprendido entre 5,5 y 6,5,
por ello se eligió, para experiencias posteriores, un pH
igual a 6, conseguido con la ayuda de tampon acético-ace-
tato.

El Sistema Nb(V)-PAR es muy inestable en soluciones que no contengan grandes cantidades de agentes complejantes auxiliares tales como tartrato y oxalato, lo cual se comprobó por la variación de los máximos de absorción. Sin embargo, el complejo Nb-PAR en presencia de un exceso de ácido tartárico mostró ser muy estable.

El estudio realizado para la determinación de las condiciones óptimas de formación del complejo Nb-PAR proporcionó los siguientes resultados:

- 1.- El pH óptimo de formación del complejo se halla comprendido entre 5,5 y 6,5. Se eligió el tampon acético-acetato como el mas adecuado para el desarrollo de la reacción coloreada.
- 2.- La formación del complejo se realizó siempre en un medio de ácido tartárico al 0,2%.
- 3.- En el estudio de la velocidad del desarrollo del color del sistema, se comprobó que la cinética de la reacción es rápida, formándose el complejo cuantitativamente a partir de los treinta minutos.
- 4.- El orden de adición de los reactivos no ejerce una influencia muy marcada en el desarrollo del sistema. Se seleccionó como óptimo el siguiente: Nb(V)-PAR-Tampon.
- 5.- La determinación de la estequiometría del complejo se realizó mediante los métodos de relaciones molares y variaciones continuas isomolares, llegándose a la conclusión de que el sistema Nb-PAR posee una estequiometría de tipo 1:1.
- 6.- Se trazó la recta de calibrado para un intervalo de con

centración de Nb(V) de 1 a 8 ug/ml y se comprobó que el complejo Nb-PAR se ajusta a la ley de Beer en todo el intervalo de concentraciones estudiado.

- 7.- La sensibilidad de la determinación, expresada en términos del coeficiente de extinción molar, resultó ser de $(1,6 \pm 0,05) 10^4 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$.
- 8.- Se realizó un estudio de la determinación de Nb en presencia de los elementos mas comunmente asociados al Nb en aceros y aleaciones, llegándose a la conclusión de que la mayoría de ellos y en concentraciones muy pequeñas, producen serias interferencias en el método espectrofotométrico. Es decir, el método resultó ser muy poco selectivo.

1.2.- Estudio comparativo de la determinación espectrofotométrica de Nb(V) con PAR, Paladiazó I, Clorofosfógeno III y Snazox.

Desde el punto de vista de sensibilidad, como puede verse en la Tabla L I., el complejo binario Nb(V) con PAR es el que posee mayor coeficiente de extinción molar para la determinación espectrofotométrica de Nb en comparación a los otros tres reactivos. No obstante, debido a que las condiciones óptimas de formación del complejo tiene lugar

a un pH de 6, el método resulta ser muy poco selectivo, y de hecho la gran mayoría de los cationes (excepto los alcalinos y alcalinoterreos) producen serias interferencias.

La comparación desde el punto de vista de la selectividad, entre el PAR y el sistema ternario con Snazox y H_2O_2 , estudiado en el capítulo anterior, demuestra que el relativamente alto pH al que tienen lugar ambas determinaciones origina métodos poco selectivos respecto de la posible presencia de otros cationes. De hecho por una causa u otra interfieren gran parte de los cationes. Comparativamente, sin embargo, podemos decir que la determinación de Nb(V) con Snazox y H_2O_2 resulta mas ventajosa desde el punto de vista de selectividad por cuanto los aniones comunmente interferentes en la determinación de Nb(V) con PAR, tales como $\text{PO}_4^{=}$, $\text{C}_2\text{O}_4^{=}$, F^- etc, no muestran efecto observable sobre la absorbancia utilizando Snazox- H_2O_2 (lo que, indirectamente, puede utilizarse para mejorar la selectividad respecto de los cationes aprovechando las propiedades enmascarantes de tales aniones).

En cuanto a los otros dos reactivos: Clorofosfonazo III y Paladiazó I-BPCA, la fuerte acidez del medio (medios 2,4 M para el primero y 4,0 M en ácido clorhídrico para el segundo) determina que la magnitud de las interferencias observadas sea mucho menor. Es decir, ambos métodos son muy selectivos. No obstante, así como el Fe(II) no interfiere en la determinación espectrofotométrica de Nb(V) con Clorofosfonazo III, la presencia de dicho elemento produce una seria interferencia utilizando Paladiazó I como reactivo. Este hecho es determinante a la hora de la selección de uno de los dos métodos para llevar a cabo la determinación de Nb(V) en muestras que contengan Fe

(aleaciones y minerales ferrosos).

Así pues, son los métodos que utilizan Clorofosfonazo III o Paladiazó I los mas adecuados para realizar una determinación espectrofotométrica de microgramos de niobio en muestras reales ya que, aunque la sensibilidad sea algo menor, es posible dicho análisis sin necesidad de recurrir a separaciones previas del elemento a analizar (que lo aislen de los restantes que constituyen la "matriz" de la muestra) dada la selectividad propia de tales métodos.

En lo que respecta al empleo de Clorofosfonazo III. Paladiazó I para el análisis de Nb en muestras ferrosas, la experiencia ha demostrado que no es posible una determinación de Nb en presencia de Fe con Paladiazó I-BPCA sin realizar una separación previa del Nb(V) de la matriz a base de Fe. Dicha separación implicaría un método analítico mas largo y sometido a una mayor manipulación.

Puesto que los coeficientes de absorción molar de ambos métodos (Paladiazó I y Clorofosfonazo III) son casi de la misma magnitud, lo que implica una sensibilidad análoga, y, sin embargo, el Fe(II) no interfiere en la determinación espectrofotométrica de Nb con Clorofosfonazo III, se seleccionó este último para la determinación de Nb en aceros y aleaciones ferrosas (en principio se ve clara la posibilidad de eliminar la interferencia de la "matriz" de Fe por reducción del mismo a Fe(II)).

Así pues, una vez seleccionado el Clorofosfonazo III como el reactivo mas adecuado para el análisis del tipo de muestras que nos ocupan: aceros y aleaciones ferrosas, por las razones expuestas, se procedió al estudio de la eliminación de las pocas interferencias que se observaron (Ver

capítulo B.III) en la determinación de Nb con Clorofosfonazo III.

TABLA LI

Valores de los coeficientes de extinción molar de los complejos de Nb(V) con los derivados azoicos estudiados.

Reactivo	Tipo de Complejo	λ nm.	$\bar{\epsilon}$ $l \cdot mol^{-1} cm^{-1}$	pH
PAR	Binario	550	$1,6 \cdot 10^4$	6
Snazox- H_2O_2	Ternario	422	$9,1 \cdot 10^3$	6
Paladiazó I-BPCA	Ternario	650	$7,4 \cdot 10^3$	$H^+ = 4M.$
Paladiazó I-BPCA	Ternario	650	$8,4 \cdot 10^3$	$H^+ = 1M.$
Clorofosfonazo III	Binario	675	$6,5 \cdot 10^3$	$H^+ = 2,4 M$

VI.2.- ELIMINACION DE LAS INTERFERENCIAS.

Como puede comprobarse en la Tabla XVII son muy pocos los elementos que interfieren en la determinación espectrofotométrica de Nb(V) con Clorofosfonazo III. Hecho en perfecta concordancia con la teoría descrita inicialmente sobre la gran selectividad que poseen los bisazoderivados del ácido cromotrópico con diversos elementos, debido a los medios de acidez en que tienen lugar las reacciones.

Los elementos que producen interferencias serias son: Fe(III), Al(III), Cu(II), Ti(IV) y Ta(V), para cuya eliminación se realizó el siguiente estudio.

2.1.- Eliminación de la interferencia producida por el Fe(III).

A partir de los resultados dados en la Tabla XVII puede comprobarse que la presencia de Fe(III), aún en pequeñas concentraciones, posee un marcado efecto interferente en la determinación espectrofotométrica de Nb(V) con Clorofosfonazo III. No obstante, el hecho de que el Fe(II) no interfiera en el desarrollo de dicho complejo, nos llevó a realizar un estudio sobre la acción de diversos agentes reductores con el fin de reducir el Fe(III) a

Fe(II) (puede hablarse de un enmascaramiento "Red-Ox"). Los reductores estudiados han sido: Acido ascórbico y clorhidrato de hidroxilamina.

La posibilidad de utilizar reactivos enmascarantes (complejantes) quedó descartada ya que los complejantes de Fe(III) mas frecuentemente utilizados, como podrían ser: F^- , EDTA, PO_4^{3-} ... etc, inhiben el desarrollo del complejo binario Nb(V)-Clorofosfonazo III.

a.- Acido Ascórbico.-

Se realizó inicialmente un estudio sobre el desarrollo de la reacción coloreada de Nb(V)-Clorofosfonazo III en presencia de ácido ascórbico y en ausencia de Fe(III). El procedimiento operativo seguido fué el siguiente: Se prepararon una serie de matraces de 10 ml a los cuales se les añadió 1 ml de la solución patrón de Nb(V) de 100 ppm, 2 ml de ácido clorhídrico concentrado, 1 ml de Clorofosfonazo III al 0,1% y cantidades crecientes de ácido ascórbico hasta una concentración final del orden del 2%.

Las medidas de absorbancia de las muestras (filtradas frente a blancos de reactivos análogos, exentos de Nb(V)) realizadas 30 minutos después de la adición del reactivo, pusieron de manifiesto que un aumento gradual de la concentración de ácido ascorbico origina un decrecimiento progresivo de la absorbancia (sensibilidad del método espectrofotométrico). Así, para una concentración de ácido ascórbico del 0,1%, los valores de la absorbancia del complejo coloreado disminuyen en un 20% del valor original.

Estos resultados pueden atribuirse al poder complejante del ácido ascórbico sobre el Nb con lo cual un aumento de la concentración de ácido ascórbico origina una competencia de los ligandos con desplazamiento del Nb desde el complejo coloreado Nb-Clorofosfonazo III.

b.- Clorhidrato de Hidroxilamina.-

En ensayos previos se observó que el poder reductor sobre el Fe(III) del clorhidrato de hidroxilamina es menor que el del ácido ascórbico. Además este reductor no parece que forme complejos con Nb(V), por ello se ensayó el efecto de dicho reactivo aunque fué necesario utilizar mayores concentraciones de reductor que en el caso del ácido ascórbico.

Las experiencias realizadas, sobre la concentración máxima permisible de clorhidrato de hidroxilamina para la determinación de Nb(V), pusieron de manifiesto que solo la presencia de grandes concentraciones de dicho reactivo da lugar a una disminución apreciable de la sensibilidad del método espectrofotométrico (el efecto es mucho menos pronunciado que en el caso anterior del ácido ascórbico). Se determinó el 4% en clorhidrato de hidroxilamina como concentración límite permisible sin pérdida de sensibilidad apreciable para la determinación espectrofotométrica de Nb(V) con Clorofosfonazo III.

Debido a que el proceso de reducción de Fe(III) a Fe(II) es lento, con la finalidad de aumentar la cinética de la reacción, se sometió dicho proceso al efecto de la temperatura.

El proceso operatorio seguido fué el siguiente: En matraces aforados de 10 ml se adicionaron: 1,0 ml de la solución patrón de Nb(V) de 100 ppm, x ml de Fe(III) y 1,0 ml de clorhidrato de hidroxilamina al 40%, y se sometieron a la acción de diferentes temperaturas durante 30 minutos. Las temperaturas estudiadas fueron de 40, 50 y 70° C. Al cabo de este tiempo las soluciones eran incoloras y daban negativos los ensayos de identificación del Fe(III) con SCN^- y ferrocianuro.

Se eligió como temperatura de trabajo para la reducción del Fe(III) en ensayos posteriores la de 50°C, y, siguiendo el método espectrofotométrico general, se aplicó a la determinación de Nb(V) en presencia de grandes concentraciones de Fe(III) . Se llegó a la conclusión de que, siguiendo el procedimiento expuesto, es posible la reducción cuantitativa de Fe(III) presente incluso en concentraciones superiores a 100 veces la de Nb.

Trabajando con grandes concentraciones de Fe(III) los resultados en la determinación espectrofotométrica real de Nb(V) en presencia de Fe(III) demostraron que es aconsejable prolongar el tiempo de calefacción a 60 minutos para asegurar la reducción completa del Fe(III) a Fe(II) .

En resumen, el procedimiento operativo propuesto para eliminar la interferencia del Fe(III) es el siguiente:

En matraces de 10 ml se añaden: 1 ml de la solución patrón de Nb(V), x ml de la solución de Fe(III) (de forma que la relación Fe/Nb sea de 100:1 a 200:1) y 1 ml de clorhidrato de hidroxilamina al 40%; y se introducen en un baño termostático a 50°C durante 1 hora. Transcurrido este tiempo y una vez que las muestras alcancen la temperatura ambiente, se añade 2 ml de HCl_{cc}, 2 ml de acetona y 1,0 ml de reactivo al 0,1%. Se afora con agua bidestilada y se realizan las medidas de absorbancia al cabo de 20-30 minutos.

El estudio del cumplimiento de la Ley de Beer para la determinación espectrofotométrica de Nb(V), en presencia de grandes cantidades de Fe(III) previamente reducidas a Fe(II) mediante el procedimiento anteriormente descrito, se llevó a cabo realizando las medidas de absorbancia de las muestras frente a blanco de reactivo exento de Fe(III) y frente a blanco de reactivo análogo (es decir en presencia de Fe(III) y sometidas al mismo procedimiento operativo que las muestras).

Los valores de absorbancia obtenidos en ambos casos fueron diferentes, de forma tal que se obtuvieron dos rectas de calibrado paralelas. Una de las cuales (correspondiente a las muestras filtradas frente a blanco tratado igual que las muestras) pasaba por el origen de coordenadas y la otra (correspondiente a las medidas de absorbancia filtradas frente a blanco espectrofotométrico de reactivo) era paralela a la anterior.

La representación gráfica de los resultados obtenidos en ambos casos puede verse en la Fig. 55. La recta de calibrado se realizó con concentraciones variables de Nb(V)

de $1,07 \cdot 10^{-5}$ a $1,07 \cdot 10^{-4}$ M en presencia de una concentración constante y en exceso de Fe(III) (10^{-2} M), previamente reducido a Fe(II), siguiendo el procedimiento operatorio general.

2.2.- Eliminación del efecto interferente producido por el Al(III) y Cu(II)

Puesto que el Al(III) y el Cu(II) pueden encontrarse en algunos aceros y aleaciones especiales al Nb en proporciones superiores a las máximas tolerables en la determinación de Nb(V) con Clorofosfonazo III, se realizó un estudio sobre la posibilidad de eliminar dicha interferencia mediante enmascaramiento con reactivos complejantes mas o menos selectivos.

Se utilizó como agente complejante la Trietanolamina para lo cual se preparó una disolución acuosa al 10% y se comprobó inicialmente la influencia de dicho reactivo en el complejo binario Nb-Clorofosfonazo III. Se realizó dicho estudio preparando una serie de muestras idénticas del complejo citado con cantidades crecientes de Trietanolamina, con objeto de determinar la concentración máxima del enmascarante tolerable en la determinación de Nb con Clorofosfonazo III.

Los resultados absorciométricos obtenidos pusieron de manifiesto que hasta una adición de 0,5 ml de Trietanolamina al 10 % los valores de la absorbancia permanecían constantes. Concentraciones superiores daban lugar a una dismi-

nución gradual de la sensibilidad del método espectrofotométrico (reacción competitiva).

Utilizando la concentración máxima de Trietanolamina permisible se procedió a determinar su acción enmascarante sobre los elementos interferentes Cu(II) y Al(III), llegando a la conclusión de que la Trietanolamina es muy eficaz para enmascarar a ambos elementos en la determinación espectrofotométrica de Nb(V) con Clorofosfonazo III. Así, por ejemplo, en presencia de 0,5 ml de Trietanolamina al 10% es posible la determinación de Nb ($1,07 \cdot 10^{-4}$ M) con Clorofosfonazo III en disoluciones que contengan un exceso de 20 veces de Al(III) y 40 veces de Cu(II) respecto del Nb.

2.3.- Eliminación de las interferencias producidas por Ti (IV) y Ta(V).

La dificultad que entraña la eliminación de la interferencia producida por estos elementos es mucho mayor que en los casos anteriores, ya que, como se expuso inicialmente, sus propiedades químicas son muy similares a las del Nb. Por lo cual, resulta muy difícil un enmascaramiento selectivo de cada uno de ellos.

Debido a que la acción enmascarante del ácido tartárico sobre el Ti(IV) y el Ta(V) es mayor que sobre el Nb(V), se determinó la concentración máxima de dicho ácido permisible en la determinación de Nb y con dicho valor (que resultó ser de 2 % en ácido tartárico) se estudió el efecto en-

mascarante sobre los elementos en estudio.

Los resultados obtenidos demostraron que, si bien utilizando dicha concentración en ácido tartárico se acusó una ligera acción enmascarante sobre los interferentes $Ti(IV)$ y $Ta(V)$, dicha acción es insuficiente para relaciones molares $Ti:Nb$ y $Ta:Nb$ superiores a 1:10 y 1:2 respectivamente.

Por todo ello, para determinar $Nb(V)$ en presencia de $Ti(IV)$ y/o $Ta(V)$ en concentraciones superiores a las permisibles será necesario recurrir a una separación previa de estos elementos mediante los métodos propuestos en la bibliografía. (Ver Gibalo pág. 145)

VI.3. DETERMINACION ESPECTROFOTOMETRICA DE Nb EN ACEROS Y ALEACIONES.

3.1.- Generalidades.

El Niobio y Tántalo han sido empleados como aditivos aleantes en aceros y aleaciones por las propiedades especiales que confieren a tales aleaciones: resistencia a la corrosión, resistencia a altas temperaturas, mejora de soldabilidad, resistencia a la fatiga.. etc.

La mayor parte de los aceros y aleaciones conteniendo niobio y tántalo contienen muchos elementos de naturaleza diversa y estructuras metalográficas complejas, de modo que el análisis químico del Nb suele ser difícil al complicarse con los problemas típicos de la química analítica del niobio. En la Tabla III. podemos ver la composición de algunos tipos de aceros al Nb.

Actualmente es bien sabido que la puesta en solución del Nb contenido en minerales, aceros y aleaciones, presenta serias dificultades debido a la complejidad de la química de este elemento que se hidroliza fácilmente con formación de polímeros coloidales, sus compuestos precipitan con los de otros elementos (tales como sílice, óxidos de hierro) etc.

Por todo ello se han desarrollado diferentes métodos para el ataque y puesta en disolución cuantitativa

de tales muestras con objeto de una determinación posterior de su contenido en Nb.

TABLA .LII.

Composición de algunos tipos de aceros al niobio.

Tipos de Acero	Composición %	Contenido en Nb
Acero Inoxidable	C-0,15; Mn-0,5-0,25 Si-0,3-3,7; Cr-17,23 Ni-17,23; Mo-1,5-5	0,15-2,5
Aceros Especiales	Co-43; C-0,3; Mn-0,8; Si-0,3; Fe-15; Cr-19 V-28; Mo-2.	1,2
	Ni-46,5; Cr-20,5; Ti-1 Mo-2,73; Co-3,33; W-3,5	2,92
Aceros resistentes al fuego	Cr-20; Ni-20; Co-20 W-3; Mo-2; N-0,15; C-0,35	1
	C-0,25-0,35; Cr-16-20 Ni-12-36; Mn-1-1,75 Be-0,45-1,20	0,7-1,1
Aleaciones binarias, ternarias basadas en Nb y Ta	Diferentes cantidades de U, Zr, V, Mo, W, Co, Si, Pt.	

Los procedimientos existentes para la puesta en solución del Nb contenido en aceros y aleaciones son por lo general largos y tediosos siendo los mas utilizados los que se citan a continuación:

-Disolución de la muestra en determinaciones gravimétricas.

Normalmente la muestra a analizar se ataca, para su puesta en solución, con una mezcla de ácidos minerales o bien por fusión con piro sulfato y posterior tratamiento con ácido tartárico u oxálico (114).

La separación por precipitación del Nb se puede llevar a cabo por precipitación hidrolítica con ClO_4H o mejor en presencia de ácido sulfuroso (115). Sin embargo, otros autores recomiendan el empleo de reactivos orgánicos precipitantes de Nb y Ta como paso previo a su calcinación a los óxidos correspondientes. Así, es ya clásico el empleo de tanino (114), cupferrón (116), ácido fenilarsónico (117) etc.

-Disolución de la muestra en determinaciones espectrofotométricas.-

Método A.- Ataque de la muestra con mezcla de ácido sulfúrico y fosfórico (85). Este método exige menos manipulación pero el ataque dura de 4 a 5 horas y además los fosfatos interfieren en muchos métodos espectrofotométricos de de

terminación de Nb (en particular en la deter
minación con Clorofosfonazo III)

-Método B.-Ataque de la muestra con mezcla de ácidos mi
nerales, donde el Nb se reparte entre la soluci
ción y el precipitado (SiO_2 , WO_3 , TiO_2 , etc).
Esto obliga a realizar los pasos de: filtrado,
fusión del precipitado con $\text{S}_2\text{O}_7\text{K}_2$ y extracción
del mismo en ácido tartárico para finalmente
realizar la incorporación del Nb precipitado
y recuperado al líquido filtrado (118).

De lo anterior se deduce el interés de ensayar nuevos
procedimientos mas rápidos y sencillos de ataque de
las muestras.

El gran número de etapas y manipulaciones necesas
rias en el análisis habitual de Nb en aceros y aleaciones
radica, como dijimos anteriormente, en la tendencia de
este metal a coprecipitar parcialmente con la sílice du
rante el ataque, lo que obliga a recuperaciones adicio
nales del Nb precipitado.

El hecho de que el Nb(V) forme con H_2O_2 en medio
sulfúrico concentrado un complejo estable (52) nos lle
vó a ensayar el empleo de este "complejante auxiliar"
durante el ataque con ácido sulfúrico para prevenir la
hidrólisis y precipitación parcial del $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n \text{H}_2\text{O}$ al
evaporar a humos de SO_3 . La adición posterior de ácido
tartárico al 20% asegura la formación practicamente cuan
titativa del complejo $\text{NbO}(\text{C}_4\text{O}_6\text{H}_4)^-$ (tras ebullición pro-

TABLA LIII

Composición de los aceros y aleaciones analizados.

Tipo de Muestra	C	Si	P	Mn	Cr	Ni	Nb	Ta	Mo	Cu	Co	As	Sc
Acero Inoxidable 261/1 (a)	0,09	0,50	0,017	0,83	17,4	13,1	0,91	0,06	0,11	0,12	0,05	0,05	---
Acero CAS 3 (b)	0,05	0,90	----	1,10	19,0	10,3	0,95	--	1,00	----	----	----	----
Aleación Alcomax 361(a)	--	0,34	----	0,11	----	13,5	0,57	0,03	----	2,70	24,7	----	0,18

a) Valores certificados por la British Chemical Standards.

b) Valores certificados por el Instituto del Hierro y del Acero (C.E.N.I.M.)

longada que elimine el agua oxigenada y garantice la completa disolución de las sales formadas) y determina que en ningún momento del ataque se halle favorecida la hidrólisis del catión (además, para el análisis de aleaciones binarias Ti-Nb (120-119) Elinson y col. utilizaron el concurso del agua oxigenada en el proceso de puesta en disolución de las mismas).

El método que se propone de determinación de Nb con Clorofosfonazo III se contrastó aplicándolo al análisis del Nb(V) contenido en las muestras "patrones" siguientes:

- Acero Inoxidable 261/1 (British Chemical Standards).
- CAS 3 (Instituto del Hierro y del Acero)
- Aleación magnética Alcomax 361 (British Chemical Standards).

La composición de tales muestras se ve en la Tabla LIII.

La disolución de tales muestras se llevó a cabo mediante el procedimiento B o procedimiento "clásico" (118) y comparado los resultados obtenidos con los correspondientes al ataque que se propone en la presente Tesis utilizando agua oxigenada (Método de ataque C)

3.2.- Ataque de los Aceros y Aleaciones.

El ataque de las tres muestras reales, cuya composición se da en la Tabla LIII., se llevó a cabo median-

te los procedimientos denominados B y C. El procedimiento A, con ácido fosfórico, no se realizó por cuanto la presencia de fosfatos inhibe el desarrollo del complejo de Nb con Clorofosfonazo III.

El procedimiento operatorio fué el siguiente:

- Método Clásico (B).-

Se pesa con exactitud 0,2-0,4 g. de muestra y se coloca en un erlenmeyer de 250 ml. Se ataca con 25 ml de agua regia y una vez que cese el ataque se añaden 15 ml de ácido sulfúrico al 12% en volumen. Se concentra la solución hasta humos de SO_3 y se mantiene en este estado durante unos minutos. Se deja enfriar y se diluye hasta aproximadamente 50 ml con agua, hirviendo seguidamente para facilitar la disolución de las sales solubles. A continuación se filtra cualquier residuo existente y se reservan los líquidos filtrados. Si la muestra contiene Si, se elimina del residuo volatilizándolo en forma de F_4Si mediante la adición de ácido sulfúrico y fluorhídrico. En ambos casos, el residuo se funde con 0,5 g. de $\text{S}_2\text{O}_7\text{K}_2$ y se extrae la masa fundida con el líquido reservado en la primera filtración, al que se le han adicionado previamente dos g. de ácido tartárico. Finalmente se afora a 100 ml con agua bidestilada.

- Método con agua oxigenada (C).-

Se pesan con exactitud 0,2-0,4 g. de muestra y se coloca en un erlenmeyer de 250 ml. Se ataca la muestra con 10 ml de la mezcla $\text{ClH}:\text{NO}_3\text{H}$ 1:1 y se calienta suavemente al principio y fuertemente después. Al cabo de 20 minutos (cuando el acero está prácticamente atacado), se añade 10 ml de sulfúrico 1:1 y se calienta durante unos minutos hasta humos de SO_3 . A continuación se añaden 2 ml de H_2O_2 al 36 % P/V (Notas 1 y 2) con precaución, por las paredes y agitando y de nuevo se lleva a ebullición hasta humos de SO_3 . Se deja enfriar y se diluye con agua bidestilada, añadiendo después 10 ml de ácido tartárico al 20% y 25 ml de NH_4OH 1:1. Se hierve la solución durante 1 hora para asegurar la eliminación cuantitativa del exceso de H_2O_2 y la disolución total de Nb(V)y, tras dejar enfriar hasta la temperatura ambiente, se enrasa a 100 ml.

Nota 1.-

El ataque de diversas muestras con cantidades variables de H_2O_2 demostró que la cantidad de H_2O_2 óptima a utilizar son 2 ml de agua oxigenada al 36% p/v. Los resultados obtenidos demostraron que a partir de una adición de 1 ml de H_2O_2 se obtenían resultados satisfactorios.

Nota 2.-

En la operación en que tras haber añadido el H_2O_2 , se hierve la solución hasta humos de SO_3 es muy importante retirar la solución del fuego en los inicios de eliminación de los citados vapores, ya que de lo contrario precipitan sales que difícilmente se redisuelven

3.3.- Análisis de las Muestras.-

La eficacia de la puesta en disolución del Nb contenido en las muestras para cada uno de los métodos de ataque B y C se contrastó analizando el Nb(V) de las disoluciones resultantes de cada ataque por la técnica siguiente: Se toman alícuotas de la disolución preparada en cada caso, conteniendo entre 25-60 ug de Nb en matraces de 10 ml a los que se añade 1,0 ml de clorhidrato de hidroxilamina al 40%. A continuación se introducen en un baño termostataado a 50°C durante 60 minutos, para asegurar la reducción cuantitativa del Fe(III) a Fe(II). Una vez que las muestras alcanzan la temperatura ambiente se adicionan 0,5 ml de trietanolamina como agente enmascarante para el Cu(II) y Al, se adicionan 2,0 ml de ácido clorhídrico concentrado, 1,0 ml de Clorofosfonazo III al 0,1% y se diluye hasta el enrase con agua bidestilada.

Las medidas de absorbancia se realizaron al cabo de 20-30 minutos a 675 nm. frente a blanco de reactivo con Fe y de acero sin Nb, ya que con objeto de eliminar las interferencias debidas a la matriz y obtener una mayos exactitud se suele realizar la curva de calibrado utilizando un blanco del acero (obtenido mediante precipitación hidrolítica de Nb o sinteticamente con todos los constituyentes excepto Nb), al cual se adicionan cantidades crecientes y conocidas de la disolución patrón de Nb(V).

En nuestro caso, se utilizó un blanco sintético del acero, así como una disolución de hierro (de concentra-

ción aproximada a la de la muestra objeto de análisis).

Los resultados obtenidos (Fig. 55) demuestran que la línea de calibrado, realizada filtrando las muestras frente a blanco de acero sin Nb, es una recta que pasa por el origen y que coincide con la trazada para el Nb en presencia de Fe exclusivamente (55-I). Sin embargo, si las muestras se filtran frente a blanco de reactivo sin Fe (y sin ser sometido al mismo tratamiento que las muestras), se obtiene una línea de calibrado (55-II) que no pasa por el origen de coordenadas y es paralela a la anterior.

La precisión expresada en términos de la desviación típica, fué de $\pm 2,3\%$, para 15 determinaciones análogas de 100 ug de Nb adicionados a 0,05 g. de acero "blanco"

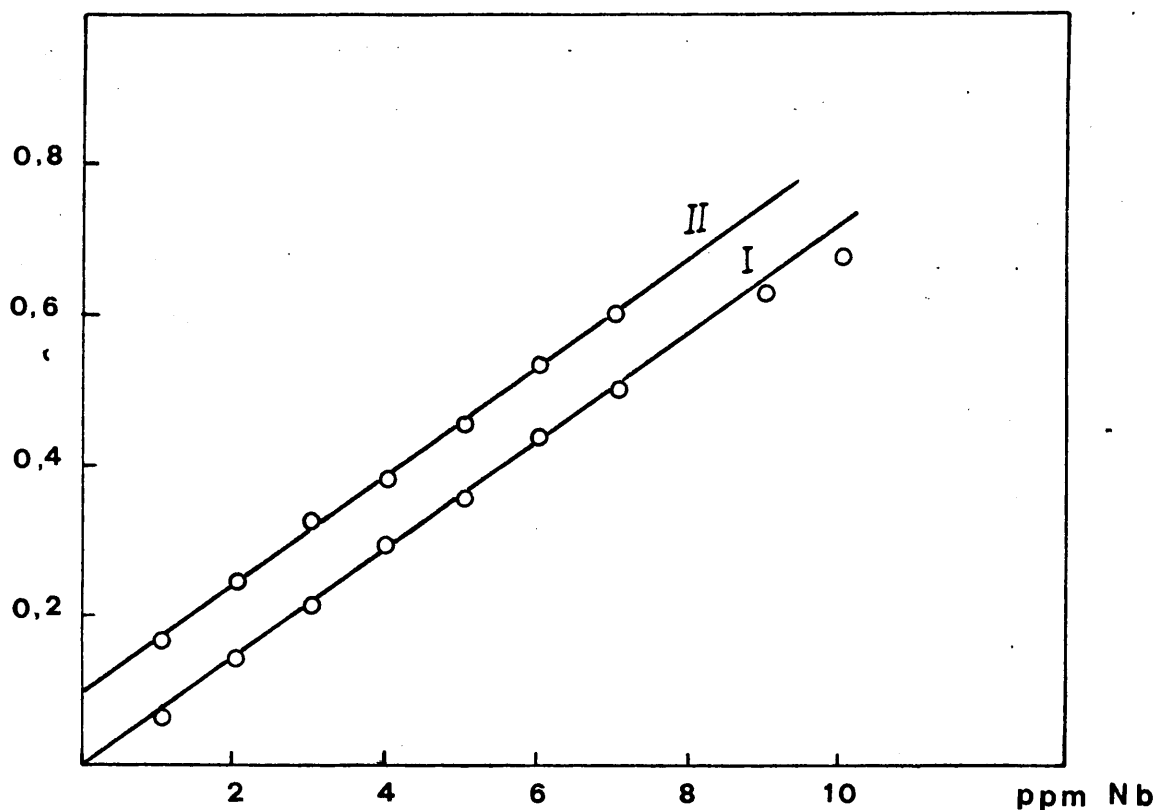


Fig 55

RESULTADOS Y DISCUSION.-

Los resultados obtenidos para las tres muestras analizadas siguiendo el procedimiento de ataque B y el C, especificados con anterioridad, se resumen en la Tabla LIV.

La observación comparada de los valores encontrados y de la exactitud de las diferentes determinaciones muestra que el error negativo sistemático de los resultados no puede achacarse a la determinación espectrofotométrica con Clorofosfonazo III del Nb contenido en las disoluciones procedentes de los distintos ataques de las muestras, sino mas bien, es debido al proceso de ataque. En efecto: determinaciones independientes (121) del contenido en Nb(V) en las mismas muestras, mediante métodos espectrofotométricos basados en principios totalmente diferentes proporcionaron resultados practicamente análogos dentro de un 1-2% que corresponde a la reproducibilidad de los resultados. En consecuencia, parece evidente que el sesgo negativo proviene mas bien del proceso de ataque y puesta en disolución del Nb(V) de las muestras analizadas.

En la Tabla LIV se han resumido los intervalos de error encontrados para cada uno de los dos procedimientos de ataque estudiado.

Como puede verse en dicha Tabla-resumen, salvo para el primer tipo de acero inoxidable, el 261/1, el procedimiento que se propone del agua oxigenada proporciona una exactitud semejante a la del procedimiento habitual o clásico. Solo para el 261/1 el error es significativamente superior al observado utilizando el procedimiento B de puesta en disolución de las muestras de Nb.

Sin embargo, es importante resaltar el hecho de que la puesta en disolución de las muestras utilizando el método B o clásico (118) es larga y laboriosa y requiere un tiempo medio de unas diez horas.

Por el contrario, el empleo de H_2O_2 en el ataque, siguiendo el método que se propone en este trabajo, permite disponer de la muestra perfectamente disuelta y preparada para posterior análisis en unas dos horas.

En resumen:

1. El estudio estadístico de los resultados demuestra que el procedimiento de análisis que se propone con Clorofosfonazo III proporciona resultados plenamente satisfactorios en la determinación del Nb(V) en presencia de grandes cantidades de Fe y por consiguiente es muy adecuado para el análisis de Nb en muestras ferrosas.
2. Salvo en el caso del 261/1, el ataque con agua oxigenada se muestra superior al procedimiento (B) por cuanto se obtienen exactitudes comparables siendo el tiempo invertido en el ataque mucho menor.

TABLA LIV

Estudio comparativo de los diversos procedimientos de disolución de aceros y aleaciones al Niobio.

Procedimiento B.- Ataque clásico.			
Muestra	mg. de Nb existentes	mg. de Nb encontrados	% error
Acero 261/1	2,41	2,37	- 1,6
	2,41	2,36	- 2,0
	2,52	2,45	- 2,8
	2,46	2,41	- 2,0
	2,46	2,41	- 2,0
CAS (3)	2,49	2,42	- 2,8
	2,63	2,57	- 2,2
	2,63	2,55	- 3,0
	2,63	2,53	- 3,8
Alcomax 361(a)	2,53	2,47	- 2,3
	2,53	2,46	- 2,7
	2,52	2,44	- 3,1
	2,52	2,45	- 2,7
Procedimiento C.- Ataque con H ₂ O ₂			
Acero 261/1	2,44	2,28	- 6,5
	2,54	2,39	- 5,9
	3,63	3,45	- 4,6
	2,39	2,23	- 6,6
	3,67	3,48	- 5,1
CAS (3)	2,61	2,51	- 3,8
	2,66	2,60	- 2,2
	2,66	2,57	- 3,3
	2,57	2,49	- 3,1
Alcomax 361	2,53	2,44	- 3,5
	2,49	2,40	- 3,6
	2,57	2,51	- 2,3
	2,57	2,49	- 3,1

C.- CONCLUSIONES.

I). Del estudio comparativo preliminar sobre la reaccionabilidad de diversos derivados azoicos se infieren los siguientes hechos:

- 1º. De los monoazoderivados del ácido cromotrópico estudiados el Paladiazó I ofrece mejores posibilidades analíticas que el Arsenazo I para la determinación espectrofotométrica de Nb(V)
- 2º. Entre los bisazoderivados del ácido cromotrópico ensayados fué el reactivo Clorofosfonazo III el que proporcionó las mejores expectativas para la determinación espectrofotométrica de Nb.
- 3º. Los derivados de la 8-hidroxiquinoleína estudiados no dan lugar a complejos binarios coloreados adecuados a la posible determinación espectrofotométrica de Nb. Sin embargo, en presencia de agua oxigenada estos reactivos dan lugar a la formación de complejos ternarios, siendo el sistema Nb-Snazox- H_2O_2 el que ofrece mejores perspectivas analíticas.

II). Del estudio espectrofotométrico del complejo binario coloreado Nb(V)-Clorofosfonazo III se concluye:

- 1º. Las condiciones óptimas para la formación del com -

plejo Nb-Clorofosfonazo III tienen lugar en un medio 2,4 M en ácido clorhídrico y una concentración en acetona del 20%, siendo la reacción prácticamente instantánea y apenas influida por el orden de adicción de los reactivos.

- 2º. El estudio de la estequiometría del complejo aplicando los métodos: de la relación molar, variaciones continuas isomolares, relación de pendientes y rectas de Asmus proporcionó datos concordantes y demostró para el sistema una estequiometría de tipo ML.
- 3º. El valor del pK^* de inestabilidad condicional determinado para dicho sistema es de $5,61 \pm 0,66$.
- 4º. El sistema Nb(V)-Clorofosfonazo III cumple la ley de Beer para un rango de concentraciones comprendido entre 1 y 12 ppm de Nb(V), siendo la sensibilidad analítica del complejo a 675 nm, expresada en términos del coeficiente de extinción $(6,6 \pm 0,1) \cdot 10^3 \text{ l.mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$.
- 5º. Del estudio de interferencias sobre la determinación de Nb(V) con Clorofosfonazo III se deduce que un gran número de cationes no interfieren aún cuando estén presentes en gran cantidad. Las interferencias mas serias producidas por algunos elementos tales como Fe(III), Cu(II), Al(III), se pueden eliminar por métodos sencillos de enmascaramiento o por reducción.

III). Del estudio analítico del monoazoderivado "Paladiazó I" como reactivo espectrofotométrico de Nb se deduce que:

- 1º. La formación del complejo Nb-Paladiazó I tiene lugar

en medios francamente ácidos, siendo el ácido clorhídrico, a pesar de la inestabilidad y pobre reproducibilidad del complejo binario formado, el medio mas favorable para el desarrollo del color.

- 2º. El efecto sobre la reacción coloreada Nb-Paladiazol de diversos agentes dispersantes no iónicos como: gelatina, goma arábica y alcohol polivinílico produce cierto grado de estabilización, aunque no se llega a obtener resultados plenamente satisfacto - rios desde el punto de vista analítico.
- 3º. La influencia de la adición sobre el sistema coloreado Nb-Paladiazol I de diversos agentes tensoac - tivos catiónicos tales como N-N`Difenilguanidina, Bromuro de trimetil-cetil-amonio y Bromuro de piridil-cetil-amonio es muy notable y origina un importante aumento de la sensibilidad de las reacciones coloreadas correspondientes. Los mejores resultados desde el punto de vista analítico se obtienen utilizando BPCA como agente tensoactivo.
- 4º. El orden de adición de los reactivos tiene una influencia muy marcada sobre el desarrollo del color del sistema ternario Nb-Paladiazol I-BPCA, siendo el orden mas favorable Nb-Paladiazol I- ClH-BPCA. Esta y otras experiencias demostraron que la formación inicial del complejo binario Nb-Paladiazol I favorece la formación mas rápida del sistema ternario.
- 5º. La concentración en ácido clorhídrico utilizada como medio de reacción influye notablemente en las características espectrales del citado sistema ternario, lo que nos lleva a estudiar la especie química formada en los medios límite de acidez: 0,6M y 2,4 M en HCl.

- 6º. La aplicación del método de relaciones molares, en exceso de BPCA y para ambas condiciones límites de acidez, demostró la existencia de dos relaciones estequiométricas diferentes Nb/Paladiazó I: estequiometría del tipo ML_2 en acidez 0,6 M y del tipo ML en acidez $\geq 2,4M$.
- 7º. La aplicación del método de relaciones molares, en exceso de Paladiazó I, para establecer la relación Nb:BPCA demostró que en un medio 0,6 M en HCl dicha relación es 1:4, en tanto en una acidez $\gg 2,4 M$ es 1:2. En consecuencia, se demuestra la posibilidad de la formación de dos complejos ternarios Nb-Paladiazó I-BPCA uno de fórmula 1:1:2 a concentración de ClH $\gg 2,4 M$ y otro de fórmula 1:2:4 a concentración 0,5-1 M.
- 8º. A la luz de toda la información obtenida se hace evidente que se trata de un nuevo ejemplo de Reacción Sensibilizada por formación de complejos ternarios y donde el tensoactivo catiónico desempeña una doble función: asegurar la presencia de una concentración mínima de micelas (CMC) necesaria para la reacción y a la vez entrar a constituir un complejo ternario del tipo de asociación iónica como contraión del complejo binario Nb-Paladiazó I, cargado negativamente por sus grupos sulfónicos.
- 9º. El sistema Nb-Paladiazó I-BPCA cumple la ley de Beer cualquiera que sea el complejo ternario considerado:
- en medio 4,0 M en HCl dicha ley se cumple entre 1-5 ppm de Nb, siendo la sensibilidad de la determinación, en términos de absortividad molar, de

$$(7,4 \pm 0,3) 10^3 \text{ l. mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}.$$

- en medio 1M en HCl existe una dependencia lineal entre la absorbancia y la concentración para 1-9 ppm de Nb y sensibilidad es $(8,4 \pm 0,05) 10^3 \text{ l. mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$.
- En cuanto a la selectividad, el estudio de interferencias demuestra que el complejo Nb-Paladiazoo-(BPCA)₂ formado en medios más ácidos es el que proporciona el método espectrofotométrico de Nb mas selectivo.

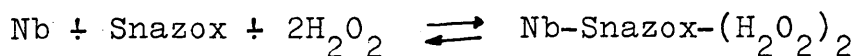
IV). Del estudio espectrofotométrico del complejo ternario Nb-Snazox-H₂O₂ se deduce:

- 1º. El pH óptimo de formación del complejo se halla comprendido en el intervalo 4-6.
- 2º. El orden de adición de los reactivos no influye en absoluto en la formación del complejo, y el efecto de la fuerza iónica es despreciable en el desarrollo del complejo para valores de μ inferiores a 0,5.
- 3º. La aplicación de los métodos de las relaciones molares, variaciones continuas y rectas de Asmus al establecimiento de la estequiometría del complejo ternario condujo a resultados concordantes por todos los procedimientos, de modo que la fórmula más probable del complejo Nb-Snazox-H₂O₂ corresponde a una estequiometría del tipo 1:1:2.
- 4º. Se comprueba que el complejo es extraordinariamente robusto en presencia de un gran exceso de H₂O₂ siendo el grado de disociación del mismo muy bajo en tales condiciones.

Dicha estabilidad ofrece la posibilidad de utilizar varios agentes complejantes comunes para mejo

rar la selectividad del método espectrofotométrico por cuanto tales enmascarantes no afectan a la formación del complejo ternario.

- 5º. El equilibrio mas probable que da lugar a la formación del complejo debe ser:



tanto en presencia de un gran exceso de agua oxigenada como cuando la concentración de este reactivo se halla por debajo de la relación estequiométrica. El valor de la constante de formación que rige dicho equilibrio es de $10^{13,05 \pm 0,55}$ y fue obtenido como media de 6 valores experimentales utilizando los métodos de Job y relaciones molares.

- 6º. El sistema ternario Nb-Snazox- H_2O_2 cumple la ley de Beer para un rango de concentraciones comprendido entre 1 y 10 $\mu\text{g/ml}$ de Nb, siendo la sensibilidad de la determinación, expresada en términos de absorptividad molar, ϵ , igual a $(9,10 \pm 0,07)10^3 \text{ l.mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$.
- 7º. El estudio detallado de las interferencias que pueden afectar a la determinación espectrofotométrica de Nb basada en el citado complejo Nb-Snazox- H_2O_2 demostró que un elevado número de los cationes extraños estudiados producen interferencias serias.
- 8º. Se comprobó, sin embargo, que la selectividad del método en cuestión de determinación de Nb es bastante selectivo respecto a la presencia de muchos aniones que frecuentemente complejan al Nb y, por consiguiente, suelen producir interferencias serias en la mayoría de los métodos espectrofotométricos de Nb.

V). Las conclusiones que se deducen del capítulo de Aplicación Analítica son las siguientes:

- 1º. Debido a consideraciones de selectividad el Cloro - fosfonazo III se muestra como el reactivo mas adecuado para la determinación de Nb en aceros y aleaciones (materiales ferrosos) frente a otros reactivos estudiados: PAR, Paladiazox y Snazox.
- 2º. Se pone a punto un nuevo método espectrofotométrico, basado en el empleo de Clorofosfonazo III, para la determinación de Nb en tales muestras con resultados plenamente satisfactorios al aplicarlo a aceros inoxidables 261/1 y CAS 3 y a la aleación Alcomax III.
- 3º. Se propone un nuevo procedimiento de ataque y puesta en disolución de aceros y aleaciones al Nb que utiliza H_2O_2 conjuntamente con los ácidos de ataque. Dicho procedimiento con H_2O_2 proporcionó resultados comparables a los obtenidos por el procedimiento habitual de ataque para dos de los tres tipos de muestras patrón ensayadas y una exactitud inferior en el caso del acero 261/1, siendo de resaltar, como contrapartida, que permite el ataque y puesta en disolución de las muestras para posterior análisis en unas dos horas, en tanto que el procedimiento clásico requiere un tiempo medio de unas 10 horas.

D. BIBLIOGRAFIA.

- 1.- I.M. Gibalo."Anal. Chem. of Nb and Ta".-Ann Arbor-London 1970. p. 187.
- 2.- B.K. Sen y col.- Anal. Chim. Acta,81(1976) 173-178.
- 3.- L.G. Sillén.-Chem. Listy 55,1021 (1961)
- 4.- L.P. Varga y H.J. Freund.-Phys. Chem. 66,21 (1962)
- 5.- N.S. Nikolayev y Yu.A. Buslayev.-Zh. Neorgan Khim. 4,205 (1959).
- 6.- G. Jantsch en:"Handbuch der Analytschen Chemie"Vol.IV (W. Fresenius and G. Jander, eds), Springer, Berlin 1956 pp.710-756.
- 7.- F. Russ.-Z. Anorg. Chem 72, 329 (1911).
- 8.- A. Rosenheim y E. Roehrich.-Z. Anorg. Allgem. Chem. 204, 342 (1932)
- 9.- A.E. Martell y M. Calvin.-Die Chemie der Metall chelatverbindungen, Verlag Chemie, Weinheim, Bergstrasse. 1958.
- 10.- A. Sieverts y E.L. Müller.-Z. Anorg. Chem, 173,297 (1928)
- 11.- U. Wengat, in Ullmanns. Encyklopädie der technischen Chemie, 3rd ed, Vol 13 (W. Forst,ed) Urban und Schwarzenberg, Munich, 1962, pp 198.
- 12.- F.T. Sisko y E.E. Epremian.-Columbium and Tantalum, Wiley, New York, 1963.
- 13.- J.L. Hoard.-Annual Symp. Div. Physic. Inorg. Chem. Amer. Soc, Columbus, Ohio, Dec, 1941; Ref. 304.
- 14.- E. Lassner y R. Püschel.-J. Less Common Metals 12,146 (1967)
- 15.- M. Lehne y H. Goetz, Bull.-Soc. Chim France, 1961,234
- 16.- G. Jander y D. Ertl.-J. Inorg. Nucl. Chem. 3, 139 (1956)
- 17.- A.V. Lapitskii y D. Nishanov.-Zh. Neorgan Khim, 2, 1516 (1957)
- 18.- J.H. Kanzelmeyer, J. Tyan y H. Freund.-J. Am. Chem. Soc. 78, 3020 (1956)
- 19.- H. Schäfer.-Angew, Chem.,71, 153 (1959)
- 20.- O. Klawora.-Dissertation Technische Hochschule. Graz (1953)

- 21.- S.I. Solov'ev, J.I. Krylov y V.F. Degtiarev.- Zh. Obshch. Khim. 25, 639 (1955).
- 22.- V.I. Paramonova y S.A. Vartenev.- Zh. Neorgan Khim, 3, 74 (1958).
- 23.- G. Grube y H.L. Grube.- Z. Elektrochem Angew. Phys. Chem, 44, 771 (1938).
- 24.- R. F. Weiland y L. Horz.- Z. Anorg Allgem. Chem 54, 223, (1907).
- 25.- E. Hayek y Hinerhauer.- Monatsh 82, 205 (1951).
- 26.- I. P. Alimarin y O.M. Petrukhim.- Zh. Neorgan Khim.- 7, 401 (1962).
- 27.- A. Sanz Medel.- Revista de la Academia de Ciencias de Zaragoza. Serie 2. Tomo XXVIII, nº 2 (1973).
- 28.- I.P. Alimarin y B.I. Frid.- Zavodsk. Lab 7, 1109 (1938).
- 29.- R.Püschel y E.Lassner.- Z. Anorg. Allgem. Chem. 326, 317 (1964).
- 30.- E.Lassner y R.Püschel.- Mikrochim Acta 1963, 950.
- 31.- G. Ackermann y S. Koch.- Talanta 9, 1015 (1962).
- 32.- P. Melikoff y L. Pissarjewsky.- Z. Anorg. Allgem. Chem. 20, 340 (1899).
- 33.- E. Lassner y R. Scharf.- Talanta 7, 12 (1960).
- 34.- L.N. Mon'Yakova y P.F. Fedorov.- Byulleten'Otdela Izo bretenii Gosplana pri SNK SSSR p. 41 (1942).
- 35.- I.M. Gibalo."Anal. Chem of Nb and Ta".- Ann Arbor. London. p. 59.
- 36.- A.K. Babko y M.I. Shtokalo.- Ukr. Khim, Zh. 29, 963 (1963).
- 37.- A.L. Davydov, Z.N. Vaisberg y L.E. Bursker.- Zav. Lab. 13, 1039, (1947).
- 38.- A.K. Babko y Y.F. Shkatavskii.- Russ. J. Inorg. Chem. 7, 809 (1962).
- 39.- R. Belcher, T.V. Ramakrishna y T. S. West.- Talanta 12, 681 (1956).
- 40.- A.T. Pilipenko y O.M. Yeremenko.- Ukr. Khim. Zh. 29 532, 53B (1963).

- 41.- V.A Nazarenko y G. Ya. Yagnyatinskya.-Doporich, Akad Nauk, Ukr, RSR.
- 42.- G. Ackermann y S Koch.-Talanta 9, 1015 (1962)
- 43.- I.P Alimarin y H.Han-Zh. Analit. Khim, 18 (1963)182.
- 44.- A.K Babko y M.I Shtokalo.-Ukr Khim Zh 29 (1963) 1079
- 45.- O. Tomicek, K Spurny, L Jerman y V.Molecek.-Collection Czech. Chem. Commun 18, 757 (1953)
- 46.- B.S.K Rao, D.V.N Sarma y B.S.V.R Rao.-Z. Anal. Chem 160, 351 (1958)
- 47.- Skorko-Trybula y J Minczewski.-Chem. Anal (Warsaw) 9, 629 (1964)
- 48.- I.M Gibalo, I.P Alimarin y P Dovaadorzh.-Zh. Analit Khim, 18, 835 (1963)
- 49.- H Freiser y G.H Morrinson.-Ann. Rev. Nucl, Sci, 9, 227 (1959)
- 50.- E Bruninx y J.W Irvine.-Jr. Mass. Inst. Technol. Lab Nucl. Sci. Rept, Feb 28, 1957.
Cita (27)
- 51.- A. Sanz Medel.-Revista de la Aceadmia de Ciencias de Zaragoza. Serie 2ª Tomo XXVIII, nº 2 (1973)
- 52.- J.V.Pyatnitskii y E.S. Sereda.-Ukr Khim.Zh,11,(1968).
- 53.- J.L Kassner, A Garcia Porrata y E.L Gove.-Anal Chem 27, 492 (1955)
- 54.- J Stary.-"The solvent extraction of metal chelates", Pergamon Press, New York (1964)
- 55.- L.S Kozyreva, A.F Kuteinikor y N.P Zharora.-Zh. Analit, Khim 19, 1515 (1964). Anal Abstr 13, 2315(1966)
- 56.- K. Motojima y H Hashitani.-Anal. Chem. 33, 48 (1961)
- 57.- P.Klinger.-Mitt.Krupp.Forschungeber,2,179 (1939)
- 58.- V. Patrovsky.-Chem. Listy 52,255 (1958)
- 59.- K.A Asamov, R Kh Dzhianbaeva y Sh.T Talipov.-Dokl Akad. Nauk Uz, SSR, 1963 (8), 29; Anal Abstr 12,629 (1965)
- 60.- J.A Perez Bustamante y F Burriel Martí.-Talanta 18 (1971) 183

- 61.- J. A Perez Bustamante.-Tesis Doctoral. Madrid (1967)
- 62.- J.A Perez Bustamante y F Burriel Martí.-Anal. Chim Acta 37, (1967) 49
- 63.- J.H Joe y A.L Jones.-Ind Eng. Chem, Anal, Ed 16,111 (1944)
- 64.- Y Marcus.-Isr J. Chem 5 (1967) 143
- 65.- J. Ostromislensky.-Ber, 44 (1911) 268, 1189
- 66.- P Job.-Ann. Chim (Paris) 9 (1928) 113
- 67.- Vorsburg y C.R Cooper.-An, Chem, Soc, 63 (1941) 437
- 68.- K.O Watkins and Jones.- J. Inorg. Nucl, Chem 24,809, (1962)
- 69.- E. Harvey y P.L Manning.-J. Am, Chem, Soc 38, 121(1961)
- 70.- E Asmus.-Z. Anal. Chem 178, 104 (1960)
- 71.- S.M Edmonds y Birnbaum N.-J. Amer, Chem, Soc, 63, 1471 (1944)
- 72.- V.I. Kuznetsov, L.M Budanova y G.V Matrosova.-Zovodsk Lab. 22, 406 (1956)
- 73.- E.I Nikitina, ibid 27, 663 (1961)
- 74.- S.B Savvin,-Usp Khim 1963, 32, 195
- 75.- A.I Busev y V.M Ivanov.-Zh. Analit. Khim, 19, 1238 (1964)
- 76.- R. Belcher, T.V Ramakrishna and T.S West.-Talanta 9,943(1962)
- 77.- S.V Elinson y L.I Povedina.-Zh.Analit Khim 18, 189 (1963)
- 78.- I.P Alimarin y Khan Si-I.-Zh.Analit Khim 18, 182 (1963)
- 79.- Si-I Khan,"A spectrophotometric study of Nb and Ta complexes with certain dystuffs containing an azo-grouping".Moscow University Dissertation (1963)
- 80.- W.T Elwell y D.F Wood.-Anal Chim Acta 26,1 (1962)
- 82.- Yu. A Zolotov y O.M Petruklim,-Journal of the All-Union. D.I. Mendeleev Chemical Society 9, 145,(1964)
- 83.- S.B Savvin-Talanta 8, 673(1961); 11,1,7 (1964)

- 84.- B. Budesinsky.-Z. Anal. Chem 202, 96 (1964)
- 85.- I.P Alimarin y S.B Savvin.-Talanta 13, 689(1966)
- 86.- V.I Kornilova y Nazarchuk.-Ukr. Khim. Zh 29, 330 (1963)
- 87.- I.M Gibalo."Anal. Chem of Nb and Ta", p. 18 London
- 88.- ibid p58
- 89.- Isabel Vargas.-Tesina de Licenciatura. Madrid (1978)
- 90.- S.K Banerji y A.K Dey.-J. Ind. Chem. Soc 38,121(1961)
- 91.- A Mukherji y A.K Dey.-J. Inorg Nucl. Chem 6, 514(1958)
- 92.- A.E Harvey y D.L Manning.-J. Am. Chem. Soc. 72,4488 (1956)
- 93.- B. Budesinsky.-Z. Anal. Chem 209, 376 (1965)
- 94.- G.F Kirbright.-Talanta 16, 7 (1965)
- 95.- B.W Bayley, J.E Chester, R.M Dagnall y T.S West.- Talanta 18, 1359 (1968)
- 96.- R.M Dagnall, T.S West y P Young.-Analyst 92, 27(1967)
- 97.- V.P Sagakova y Lyubivaga.-Trdy Ukr. Nauchnoissled Inst Konserv, Prom, 118 (1959)
- 98.- M. Malat.-Z. Anal. Chem 187, 404, (1962)
- 99.- M. Malat y M Hrachorcovd.-Collection Czech. Chem. Commun 29, 1503 (1964)
- 100.- M. Malat.-Z. Anal Chem 201, 2612 (1964)
- 101.- V Svoboda y V Cromy.-Talanta 12, 431 (1965)
- 102.- Ibid 13, 237 (1966)
- 103.- A.M Schwartz, D.W Perry y J Berch-"Surface Active Agents and Detergents" Vol.II. Interscience, London 1958, p. 424
- 104.- T.S West.-Chem,Ind.-London. 1014 (1966)
- 105.- A. Asthon, Foog y Thorburn Burnss.-Analyst 98, 202 (1973)
- 106.- E. Lassner y R Püschel.-Mikrochim Acta 1964/5, 753
- 107.- K.O Watkins y M.M Jones. J. Inorg. Nucl. Chem. 24, 809(1962)

- 108.- Analytical Chemistry. Essays in Memory of Anders Ringbom.
- 109.- A. Sanz Medel. Tesis Doctoral. 1973. Zaragoza.
- 110.- I.M. Gibalo. "Anal. Chem. of Nb and Ta" Ann. Arbor. London (1970) p. 62.
- 111.- Elinson.- Anal. Abs. (1971) nº 2927.
- 112.- Kuchmistaya, Dobkina y Elinson.- Anal. Abst. IX. (1971) 2534.
- 113.- Elinson, Povedina y Rezova.- Zav. Lab. 37,(4)(1971) 2534.
- 114.- R.W. Moshier.- Anal Chem. of Nb and Ta. Pergamon Press. London.(1964). p. 27 a 64.
- 115.- Krasil'nikov y N.M. Popova.- Zav. Lab. 11, 512, (1945).
- 116.- A. Kolt, M.E. Sibert y M.A. Steinberg.- "Technology of Nb V Y": Wiley and Sous 1958.
- 117.- A.K. Majumdar and A.K. Mukherjee.- Z. Anal. Chem. 189, 339 (1962)
- 118.- M.A. Dorado.- IV Asamblea del Cenim. Madrid 1977.
- 119.- S.V. Elinson y Pobedina.-Z. Anal. Khimii, 18,2 (1963)
- 120.- S.V. Elinson y Pobedina.-Z. Anal. Khimii. 18,6, (1963).
- 121.- M. Bonilla y A. Sanz Medel.- An. Quim. 74, 595, (1978)
- 122.- C. Perez. Conde. Comunicación privada.